

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-077674

(43)Date of publication of application : 14.03.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C09K 11/06  
H05B 33/22

(21)Application number : 2001-308336

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 04.10.2001

(72)Inventor : SATO HIDEKI  
SATO YOSHIHARU  
FUGONO MASAYO

(30)Priority

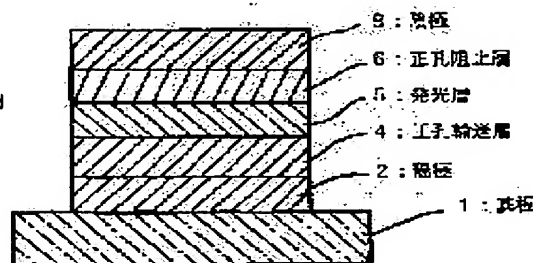
Priority number : 2000304655	Priority date : 04.10.2000	Priority country : JP
2000304656	04.10.2000	JP
2001188392	21.06.2001	JP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having high efficiency and high drive stability and capable of displaying in many colors.

SOLUTION: This organic electroluminescent element has a light emitting layer 5 between the anode 2 and the cathode 8 on a substrate 1. The light emitting layer 5 contains (1) a host material having electron carrier property and/or positive hole carrier property, (2) a compound A showing phosphorescent light emission at a room temperature, and (3) a compound B showing phosphorescent light emission and/or fluorescent light emission at a room temperature, and the maximum light emission wavelength of the element is derived from (3). The light emission derived from (3) is intensified by (2) to improve light emission efficiency, and the deterioration of luminance of the element over ageing can be suppressed by selecting the fluorescent compound as (3).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-77674

(P2003-77674A)

(43) 公開日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B
			D

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2001-308336(P2001-308336)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年10月4日(2001.10.4)	(72) 発明者	佐藤 秀樹 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-304655(P2000-304655)	(72) 発明者	佐藤 佳晴 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
(32) 優先日	平成12年10月4日(2000.10.4)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-304656(P2000-304656)		
(32) 優先日	平成12年10月4日(2000.10.4)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-188392(P2001-188392)		
(32) 優先日	平成13年6月21日(2001.6.21)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

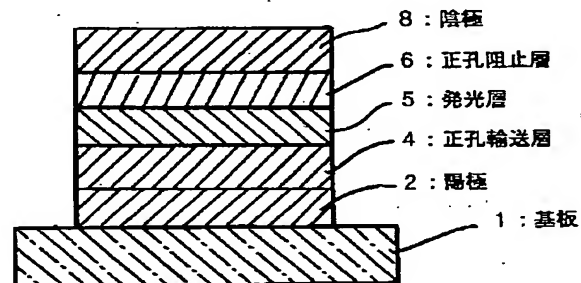
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 高効率かつ高い駆動安定性を有し、多色表示可能な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、陽極2及び陰極8に挟持された発光層5を有する有機電界発光素子。発光層5は、

(1) 電子輸送性および/または正孔輸送性を有するホスト材料、(2) 室温で、燐光発光を示す化合物A、及び、(3) 室温で、燐光発光および/または蛍光発光を示す化合物Bを含有し、該素子の最大発光波長が上記(3)由来であることを特徴とする。(3)由来の発光が(2)によって強められ、発光効率が向上すると共に、(3)として蛍光化合物を選択することにより、素子の輝度の経時劣化も抑制することができる。



【特許請求の範囲】

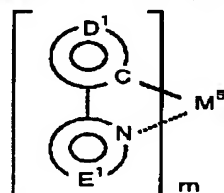
【請求項1】 基板上に、陽極および陰極に挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、該発光層が、(1)電子輸送性および/または正孔輸送性を有するホスト材料(2)室温で、燐光発光を示す化合物A及び(3)室温で、燐光発光または蛍光発光を示し、かつ、その最大発光波長が上記化合物Aの最大発光波長より長波長である化合物Bを含有し、該素子の最大発光波長が上記化合物Bに由来することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記化合物Aが周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

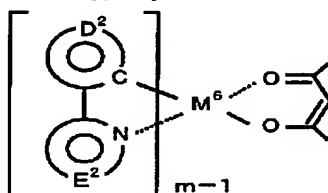
【請求項3】 前記化合物Bが室温で燐光発光を示す、周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 周期律表7ないし11族から選ばれる金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金から選ばれることを特徴とする請求項2または3に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記有機金属錯体が、下記一般式(IV)\*



(IV-1)



(IV-2)

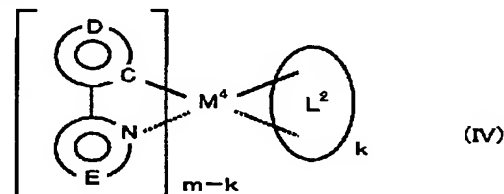
((IV-1)、(IV-2)式中、 $M^5$  および  $M^6$  は周期律表7ないし11族から選ばれる金属、 $m$  は該金属の価数を表わす。環  $D^1$  および環  $D^2$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表わし、環  $E^1$  および環  $E^2$  は、置換基を有していても良い、含窒素芳香族複素環を表わす。環  $D^1$  が有する置換基と環  $E^1$  が有する置換基が結合して、これらに縮合する環を形成していても良く、また環  $D^2$  が有する置換基と環  $E^2$  が有する置換基が結合して、これらに縮合する環を形成していても良い。)

【請求項7】 前記有機金属錯体が、下記一般式(V)で表わされる化合物から選ばれることを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化3】

\*で表わされる化合物であることを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化1】



(IV)

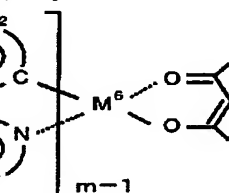
10

((IV) 式中、環  $D$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環または置換基を有していても良い含窒素芳香族複素環を表わし、環  $E$  は置換基を有していても良い含窒素芳香族複素環を表わす。環  $D$  が有する基と環  $E$  が有する基が結合してこれらに縮合する環を形成しても良い。 $M^4$  は周期律表7ないし11族から選ばれる金属、 $L^2$  は任意の2座配位子、 $m$  は  $M^4$  の価数、 $k$  は  $0 \leq k < m$  の整数を表わす。)

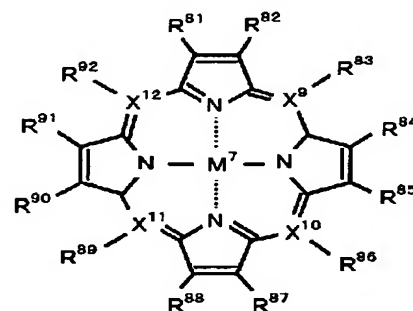
20

【請求項6】 前記有機金属錯体が、下記一般式(IV-1)または(IV-2)で表わされる化合物から選ばれることを特徴とする請求項2ないし4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化2】



(IV-2)



(V)

40

((V) 式中、 $R^{81} \sim R^{92}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリアルオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環または芳香族複素環基を表わし、 $R^{81}$  と  $R^{82}$ 、 $R^{84}$  と  $R^{85}$ 、 $R^{87}$  と  $R^{88}$ 、 $R^{90}$  と  $R^{91}$  は、それぞれ互いに結合して環を形成していても良い。 $M^7$  は

50

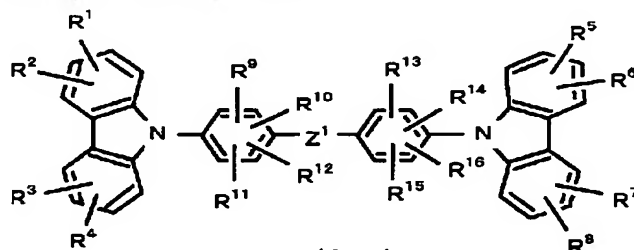
周期律表7ないし11族から選ばれる金属、 $X^0 \sim X^{12}$ は炭素または窒素を表わす。但し、 $X^0 \sim X^{12}$ のいずれかが窒素原子の場合は、該窒素原子に結合する $R^{03}$ 、 $R^{09}$ 、 $R^{09}$ または $R^{02}$ は無い。)。

【請求項8】 前記化合物Aおよび/または化合物Bとしてイリジウム錯体を含有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

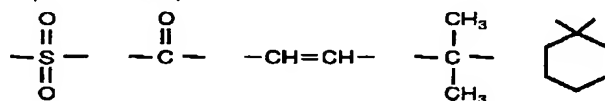
【請求項9】 前記化合物Aおよび化合物Bのうちの一方としてイリジウム錯体を含有し、他方として白金錯体を含有することを特徴とする請求項8に記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 前記化合物Aおよび化合物Bとしてイリジウム錯体を含有することを特徴とする請求項8に記載の有機電界発光素子。

【請求項11】 前記ホスト材料が下記一般式(I)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1ない\*



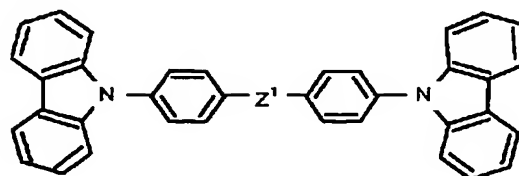
((I-1)式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^7$ と $R^8$ 、 $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。 $Z^1$ は直接結合または2価の連結基を示す。)



置換基を有していても良い2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下の連結基のいずれか

\*し10のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化4】



((I)式中、カルbazolリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していても良い。 $Z^1$ は直接結合または2価の連結基を示す。)

【請求項12】 一般式(I)で表わされる化合物が、下記一般式(I-1)で表わされることを特徴とする請求項11に記載の有機電界発光素子。

【化5】

\* $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{15}$ と $R^{16}$ はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。 $Z^1$ は直接結合または2価の連結基を示す。)

【請求項13】 一般式(I)または(I-1)における $Z^1$ が、直接結合、酸素原子、硫黄原子、以下に示す連結基、

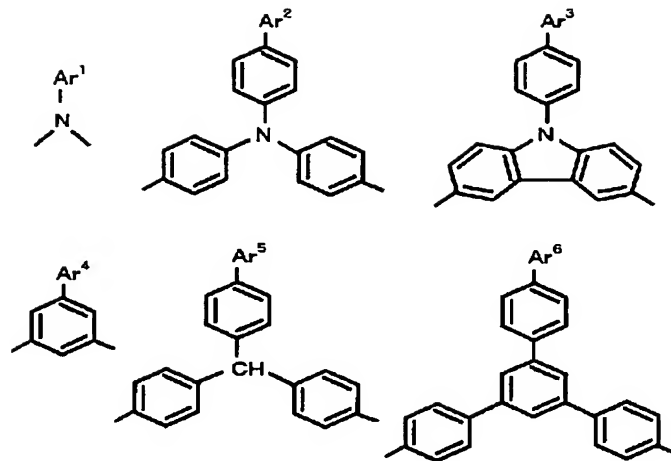
【化6】

【化7】

(4)

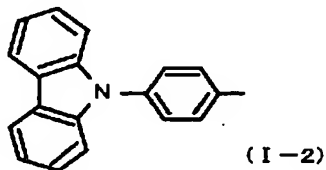
5

6



(上記各構造中のベンゼン環部分は、いずれも任意の置換基を有していても良く、また  $Ar^1 \sim Ar^6$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基あるいは芳香族複素環基、または以下の式 (I-2)

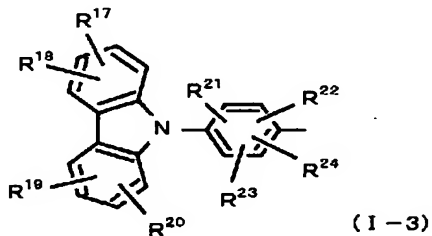
【化8】



で表わされる基のいずれかである。なお、式 (I-2) 中におけるカルバゾリル基およびフェニレン基は、任意の置換基を有していても良い。)であることを特徴とする請求項11または12に記載の有機電界発光素子。

【請求項14】 式 (I-2) で表わされる基が下記式 (I-3) で表わされることを特徴とする請求項13に記載の有機電界発光素子。

【化9】

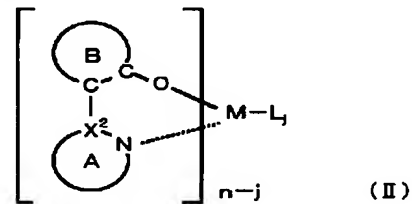


((I-3)式中、 $R^{17} \sim R^{24}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していても良いアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{17}$  と  $R^{18}$ 、 $R^{19}$  と

$R^{20}$ 、 $R^{21}$  と  $R^{22}$ 、 $R^{23}$  と  $R^{24}$  はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

【請求項15】 前記ホスト材料が下記一般式 (II) で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化10】

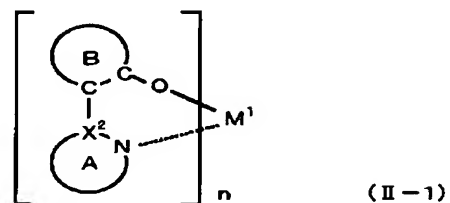


((II)式中、Mは周期律表1族、2族、3族、12族、または13族から選ばれる金属を表わし、nは該金属の価数を表わす。Lは任意の置換基を表わし、jは置換基Lの数を表わし0または1である。 $X^2$ は炭素原子または窒素原子を表わす。環Aは含窒素複素環を示し、置換基を有していても良い。環Bは芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有していても良い。)

【請求項16】 一般式 (II) で表わされる化合物が、下記一般式 (II-1)、(II-2) または (II-3) のいずれかで表わされることを特徴とする請求項15に記載の有機電界発光素子。

【化11】

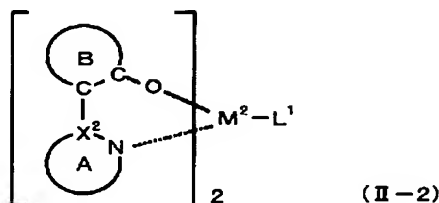
【有機金属錯体】



( (II-1) 式中、 $M^1$  は1ないし3価の金属を表わし、 $n$ 、 $X^2$ 、環Aおよび環Bは一般式 (II) におけると同義である。)

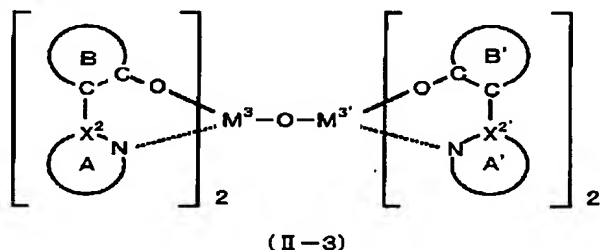
【化12】

【混合配位子錯体】



( (II-2) 式中、 $M^2$  は3価の金属を表わし、 $X^2$ 、環Aおよび環Bは一般式 (II) におけると同義である。 $L^1$  は下記一般式 (II-2a)、(II-2b) または (II-2c) を表わす。)

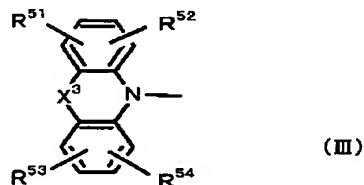
【2核金属錯体】



( (II-3) 式中、 $M^3$  および  $M^3'$  は3価の金属を表わし、 $X^2$ 、環A及び環Bは一般式 (II) におけると同義であり、 $X^2'$  は  $X^2$  と、環A' は環Aと、また環B' は環Bとそれぞれ同義である。)

【請求項17】 前記ホスト材料が下記一般式 (III) で表わされる基を有する化合物であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【化15】

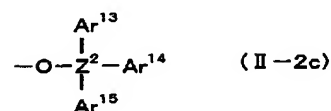
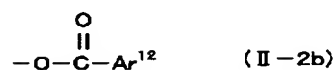


( (III) 式中、 $R^{51} \sim R^{54}$  は各々独立に、水素原子または任意の置換基を表わし、 $R^{51}$  と  $R^{52}$ 、 $R^{53}$  と  $R^{54}$  はそれぞれ結合して環を形成していても良い。 $X^3$  は酸素原子または硫黄原子を示す。)

【請求項18】 一般式 (III) で表わされる化合物の分子量が400~1200程度であることを特徴とする請求項17に記載の有機電界発光素子。

【請求項19】 一般式 (III) で表わされる化合物

\*【化13】



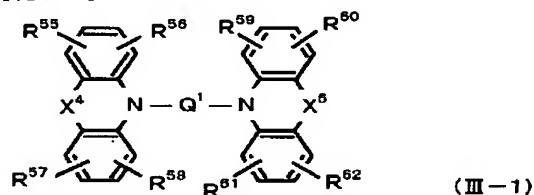
( (II-2a)、(II-2b)、(II-2c) 式中、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または置換基を有していても良い芳香族複素環基を表わし、 $Z^2$  はシリコンまたはゲルマニウムを表わす。)

【化14】

\*

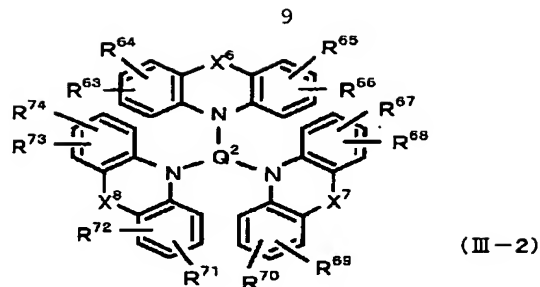
が、下記一般式 (III-1) または (III-2) で表わされることを特徴とする請求項17または18に記載の有機電界発光素子。

【化16】



( (III-1) 式中、 $R^{55} \sim R^{62}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{55}$  と  $R^{56}$ 、 $R^{57}$  と  $R^{58}$ 、 $R^{59}$  と  $R^{60}$ 、 $R^{61}$  と  $R^{62}$  はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。 $X^4$  および  $X^5$  は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、 $Q^1$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる2価の連結基を示す。)

【化17】



( (III-2) 式中、 $R^{63} \sim R^{74}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{63}$  と  $R^{64}$ 、 $R^{65}$  と  $R^{66}$ 、 $R^{67}$  と  $R^{68}$ 、 $R^{69}$  と  $R^{70}$ 、 $R^{71}$  と  $R^{72}$ 、 $R^{73}$  と  $R^{74}$  はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。 $X^6 \sim X^8$  は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、 $Q^2$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる3価の連結基を示す。)

【請求項20】 前記化合物Bが、緑色発光、黄色発光または赤色発光を示す蛍光化合物であることを特徴とする請求項1ないし19のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項21】 前記発光層と陰極との間に、正孔阻止層を有することを特徴とする請求項1ないし20のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素 (Eu、Ce、Tb、Sm等) をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い (~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難 (特に青色)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア

ー注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること (J. Appl. Phys. s., 65巻, 3610頁, 1989年) で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われており、実用特性に近づいている。

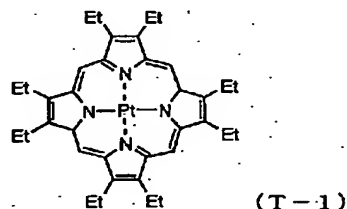
【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ (p-フェニレンビニレン)、ポリ [2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ (3-アルキルチオフェン) 等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】素子の発光効率を挙げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光 (一重項) を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが (第51回応用物理学学会連合講演会, 28a-PB-7, 1990年)、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【0006】最近、以下に示す白金錯体 (T-1) を用いることで、高効率の赤色発光が可能なが報告された (Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、以下に示すイリジウム錯体 (T-2) を発光層にドーブすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている (Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

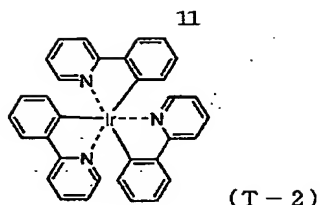
【0007】

【化18】



【0008】

【化19】



【0009】

【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子、さらには蛍光灯や標識灯等の光源として応用するためには、素子の発光効率をさらに改善する必要がある。

【0010】前述の文献に記載の燐光分子（T-2）を用いた有機電界発光素子は比較的高効率で発光するが、（T-1）を用いた有機電界発光素子は、（T-2）を用いた素子と比較して、発光効率が低い。この主な原因は、発光層中のホスト材料と燐光物質の関係にあると推定される。

【0011】三重項励起子は一重項励起子に比べ、その生成確率は3倍あり、そのため、三重項励起子からの発光（すなわち燐光）を利用できれば発光効率は向上する。しかし、燐光性物質単独では膜の安定性が悪く、電極から注入された電荷（正孔・電子）の移動度が低いため、発光効率が上がらない。また、ホスト材料単独では三重項励起子からの発光はなく、そのほとんどは熱となって失活するため、発光効率が上がらない。これを解決する方法として、発光層として、蛍光性を示すホスト材料中に燐光性物質を分散させる方法がとられている。

【0012】この方法は、ホスト材料で生成した三重項励起子を燐光性物質の三重項励起子として利用し、これを発光させるものである。しかし、この方法はエネルギー移動を伴うため、ホスト材料中の励起三重項準位と燐光性物質の励起三重項準位が近くないとエネルギー移動確率が低くなり、発光に寄与しなくなる。前述の（T-1）および（T-2）を用いた素子の場合、使用したホスト材料の励起三重項準位は（T-2）の励起三重項準位の方に近いと考えられる。

【0013】本発明者らは上記実状に鑑みて、燐光発光を利用した有機電界発光素子において、単独では高効率で発光しない燐光材料を、高輝度かつ高効率に発光させる方法につき検討した。

【0014】また、有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。しかしながら、前述の文献に記載の燐光分子（T-2）を用いた有機電界発光素子は、高効率発光ではあるが、駆動安定性が実用には不十分であり（Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年）、高効率な表示素子の実現は困難な状況である。

【0015】上記の駆動劣化の原因は、主に発光層の劣化によると推定される。

12

【0016】即ち、電極から注入された電荷は、ある確率で電子-正孔対（励起子）となる。一般に、三重項励起子による発光（燐光）は一重項励起子による発光（蛍光）に比べその寿命が長く、逆に、一重項励起子の方が三重項励起子よりも熱的な安定性は高い。

【0017】素子に印加する電流が増えると発光層に注入される電荷は増え、それに伴い励起子とならない電荷の量も増加する。また励起子となったものの中でも発光層中で発光に寄与せず熱失活するものが増加するため、発光層の温度が上昇する。

【0018】この時、特に、三重項励起子は一重項励起子と比較して熱的安定性に劣ることから、素子が劣化すると考えられる。このことは燐光分子（T-2）を用いた有機電界発光素子の発光効率が、注入電流の上昇とともに大きく低下する事からも推定される（Appl. Phys., Lett., 75巻, 4頁, 1999年）。

【0019】このように、燐光分子を用いた有機電界発光素子は、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。

【0020】また、有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、多色表示を実現する必要がある。最近、有機電界発光素子の用途として有望な携帯電話などの小型表示素子にも多色表示が求められている。

【0021】有機電界発光素子でマルチカラー表示、フルカラー表示等の多色表示を実現する方法としては、従来より

1) 赤（R）、緑（G）、青（B）等、所望の色を発光画素とする方法

2) 白色発光層の上にカラーフィルターを配置し、発光色を着色する方法

3) 青色発光層の上に蛍光変換層を配置し、発光色を変換する方法等が提案されている。

【0022】このうち1)の方法は、カラーフィルターなどのように、発光を吸収する層がないため光の利用効率が高く、高効率な自発光型多色表示素子として理想的である。しかし、この方法は各発光色に適した材料を各々揃える必要がある。

【0023】この目的のために、例えば前述のように、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）で、発光波長の変換が行われている。

【0024】しかし、従来より提唱されている蛍光色素をドーピングする方法は、いずれも一重項励起子による発光を利用するため、前述したように、原理的に励起子の生成確率が低く、十分な発光効率が得られていない。また、（T-1）や（T-2）のような燐光分子を用いる方法は、室温で燐光発光する分子自体が非常に少ないのが現状であり、所望の色を揃えるには至っていない。



【0025】本発明者らは上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有し、多色表示可能な有機電界発光素子を実現すべく検討し、本発明に至った。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極および陰極に挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、該発光層が、

(1) 電子輸送性および／または正孔輸送性を有するホスト材料

(2) 室温で、燐光発光を示す化合物A及び

(3) 室温で、燐光発光または蛍光発光を示し、かつ、その最大発光波長が上記化合物Aの最大発光波長より長波長である化合物B

を含有し、該素子の最大発光波長が上記化合物Bに由来することを特徴とする。

【0027】即ち、本発明者らは、

(a) 単独では高効率で発光しない燐光化合物

(b) 様々な発光色を示すが、いずれも燐光化合物ほどの高い発光効率を示さない、蛍光化合物

である、上記構成要素(3)の化合物Bに対し、構成要素(2)の、室温で燐光発光を示す化合物Aを併用することにより、化合物Aが増感剤の役割を果たし、化合物Bの発光が強められることを見出した。そして、この結果として、多様な発光色の素子を得ることができ、有機電界発光素子を用いたマルチカラー表示やフルカラー表示のフラットパネル・ディスプレイを実現する上で極めて有効な有機電界発光素子を実現した。

【0028】特に、化合物Bが室温で蛍光発光を示す化合物である場合、輝度の劣化と発光効率低下の抑制効果もあるため好ましい。そして、燐光発光化合物Aと併用することにより、蛍光化合物B由来の発光色を示す、燐光発光に近い発光効率を実現することが可能であり、同時に、燐光発光素子において顕著な、輝度の経時劣化と、高輝度での発光時の発光効率の低下を抑制し、駆動安定性を高めることが可能である。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0030】本発明の有機電界発光素子は、発光層に、

(1) 電子輸送性および／または正孔輸送性を有するホスト材料

(2) 室温で、燐光発光を示す化合物A及び

(3) 室温で、燐光発光または蛍光発光を示し、かつ、その最大発光波長が上記化合物Aの最大発光波長より長波長である化合物B

を含有し、化合物B由来の最大発光波長を有するものであり、好ましくはホスト材料を主成分として、化合物AおよびBを副成分として含む発光層を有する有機電界発光素子である。

【0031】ここで「主成分」とは該発光層を形成する

材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、「副成分」とは該発光層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。即ち、「化合物AおよびBを副成分とする」とは、化合物Aと化合物Bの総量が、発光層形成材料の50重量%未満であることを意味する。

【0032】ホスト材料は、発光層に含まれる化合物Aの励起三重項準位、および、化合物Bの励起三重項準位（化合物Bが燐光化合物の場合）または励起一重項準位（化合物Bが蛍光化合物の場合）より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが好ましい。

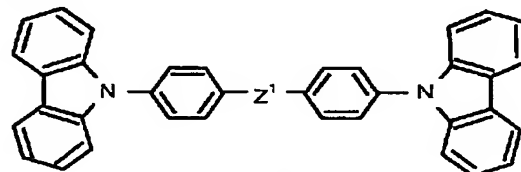
【0033】また、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(Tg)を有し、正孔および／または電子を効率良く輸送することができる化合物であることが必要である。

【0034】さらに、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0035】これらの条件を満たすホスト材料としては、例えば下記一般式(I)または(II)で表わされる化合物、もしくは下記一般式(III)で表わされる基を有する化合物が挙げられる。

【0036】

【化20】

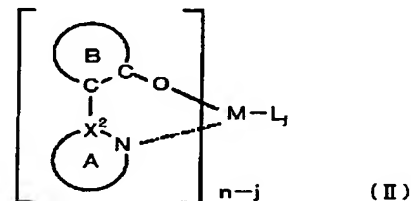


(I)

【0037】(I)式中、カルbazolリル基およびフェニレン基は任意の置換基を有していても良い。Z¹は直接結合または2価の連結基を示す。

【0038】

【化21】



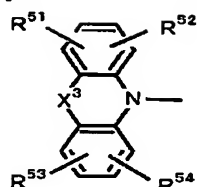
(II)

【0039】(II)式中、Mは周期律表1族、2族、3族、12族、または13族から選ばれる金属を表わし、nは該金属の価数を表わす。Lは任意の置換基を表わし、jは置換基Lの数を表わし0または1である。X²は炭素原子または窒素原子を表わす。環Aは含窒素複素環を示し、置換基を有していても良い。環Bは芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有して

いても良い。)

【0040】

【化22】



(III)

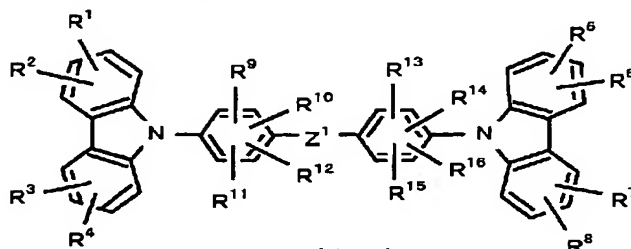
【0041】( (III) 式中、 $R^{51} \sim R^{54}$  は各々独

\* 立に、水素原子または任意の置換基を表わし、 $R^{51}$  と  $R^{52}$ 、 $R^{53}$  と  $R^{54}$  はそれぞれ結合して環を形成していても良い。 $X^3$  は酸素原子または硫黄原子を示す。)

【0042】前記一般式 (I) で表わされる N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物として、好ましくは下記一般式 (I-1) で表わされる化合物が挙げられる。

【0043】

【化23】



(I-1)

【0044】( (I-1) 式中、 $R^1 \sim R^{16}$  は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^9$  と  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  と  $R^{14}$ 、 $R^{15}$  と  $R^{16}$  はそれぞれ互いに結合して環を形成しても良い。 $Z^1$  は直接結合または2価の連結基を示す。)

【0045】(I-1) 式中の  $R^1 \sim R^{16}$  として、具体的には水素原子；塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；水酸基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；置換基を有していても良いフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素

20※素環基；置換基を有していても良いチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が挙げられる。

【0046】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

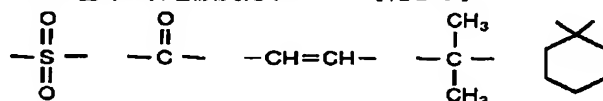
【0047】なお、 $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^5$  と  $R^6$ 、 $R^7$  と  $R^8$ 、 $R^9$  と  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{12}$ 、 $R^{13}$  と  $R^{14}$ 、 $R^{15}$  と  $R^{16}$  はそれぞれ隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環、シクロヘキサン環等の5～7員環を形成していても良い。

【0048】 $R^1$  ないし  $R^{16}$  として特に好ましいのは、水素原子、アルキル基、またはシアノ基である。

【0049】一般式 (I) または (I-1) における  $Z^1$  として、好ましくは直接結合、酸素原子、硫黄原子、以下に示す連結基、

【0050】

【化24】

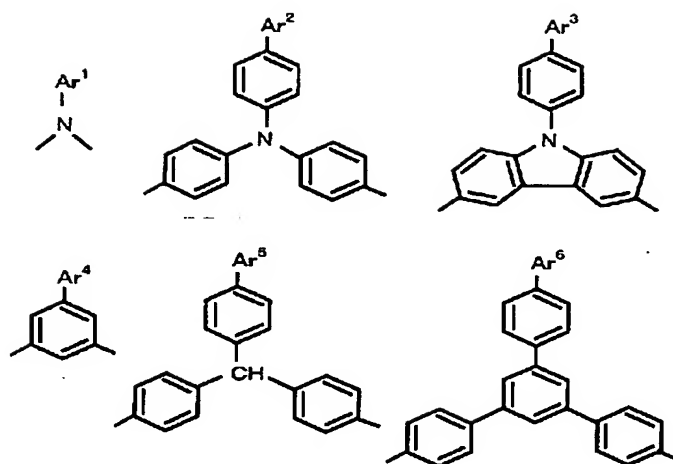


置換基を有していても良い2価の芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または、以下の連結基のいずれか

が挙げられる。

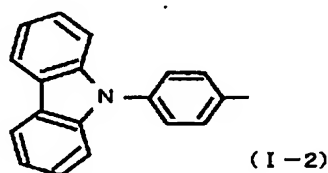
【0051】

【化25】



【0052】（上記構造中のベンゼン環部分は、いずれも任意の置換基を有していても良く、また $Ar^1 \sim Ar^6$ は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基、または以下の一般式（I-2）で表される基が挙げられる。

【化26】



なお、式（I-2）中におけるカルバゾリル基およびフェニレン基は、任意の置換基を有していても良い。）

【0053】一般式（I）または（I-1）におけるZ'の好ましい連結基のうち、芳香族炭化水素環基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニル基、ナフタセン基等の、5～6員環の単環または2～4縮合環が挙げられ、芳香族複素環基としては、2価のチオフェン環残基、フラン環残基、ピリジン環残基、ピリミジン環残基またはキノリン環残基等の、5～6員環の単環または2～3縮合環が挙げられる。

【0054】これらの芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基は、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基、フッ素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基等の置換基を有しても良い。

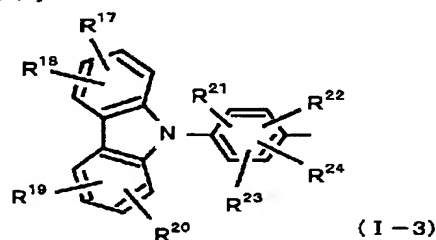
【0055】また、 $Ar^1 \sim Ar^6$ としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ナフタセニル基等の、5～6員環の単環または2～4縮合環である芳香族炭化水素環基、またはチエニル基、フリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、キノリル基等の、5～6員環の単環または2～3縮合環である芳香族複素環基が挙げられる。これらの芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基

は、メチル基、エチル基等のアルキル基、フッ素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基等の置換基を有しても良い。

【0056】前記式（I-2）で表わされる構造は、好ましくは下記式（I-3）で表わされる。

【0057】

【化27】

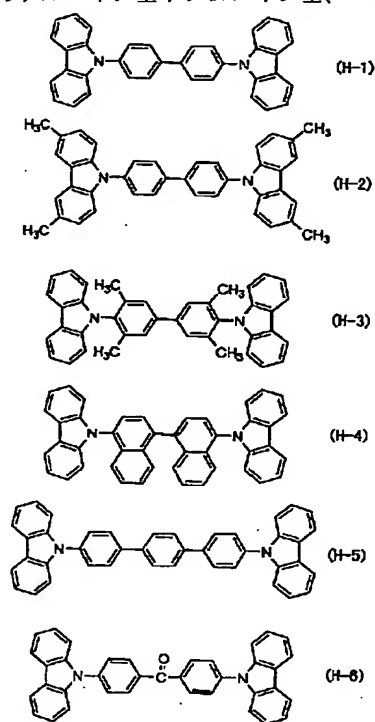


【0058】（（I-3）式中、 $R^{17} \sim R^{24}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、置換基を有していても良いアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{17}$ と $R^{18}$ 、 $R^{19}$ と $R^{20}$ 、 $R^{21}$ と $R^{22}$ 、 $R^{23}$ と $R^{24}$ はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。）

【0059】上記（I-3）式において、 $R^{17} \sim R^{24}$ として、具体的には、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のアルキルア

ミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；水酸基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；置換基を有していても良いフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していても良いチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が挙げられる。

【0060】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベ\*



【0064】

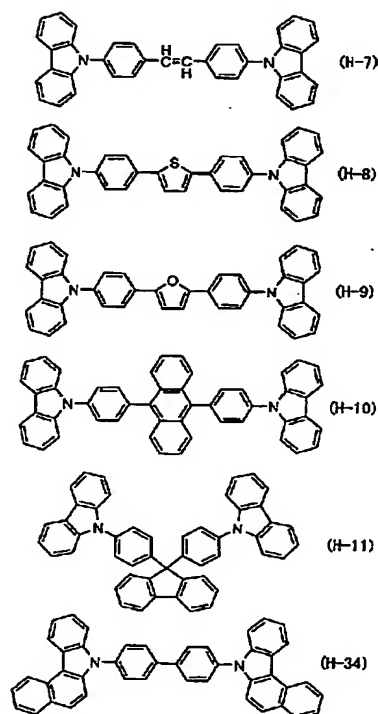
\*ンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

【0061】なお $R^{1'}$ と $R^{1''}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{2''}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{3''}$ はそれぞれ隣接する置換基同士で結合し、ベンゼン環やシクロヘキサン環などの5～7員環を形成していても良い。

【0062】前記一般式(1)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

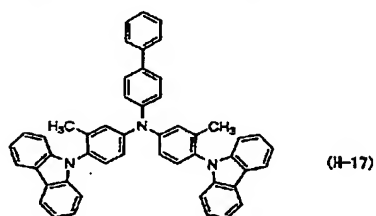
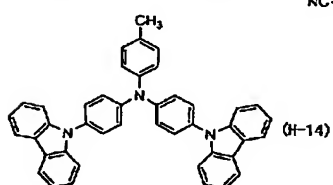
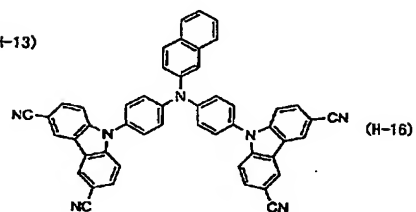
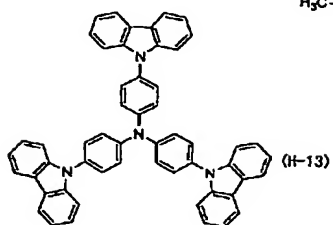
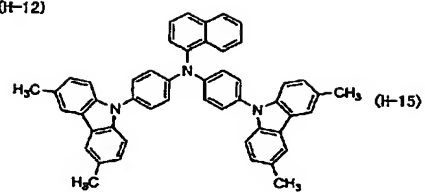
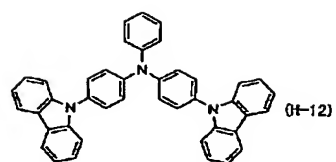
【0063】

【化28】



40 【化29】

21

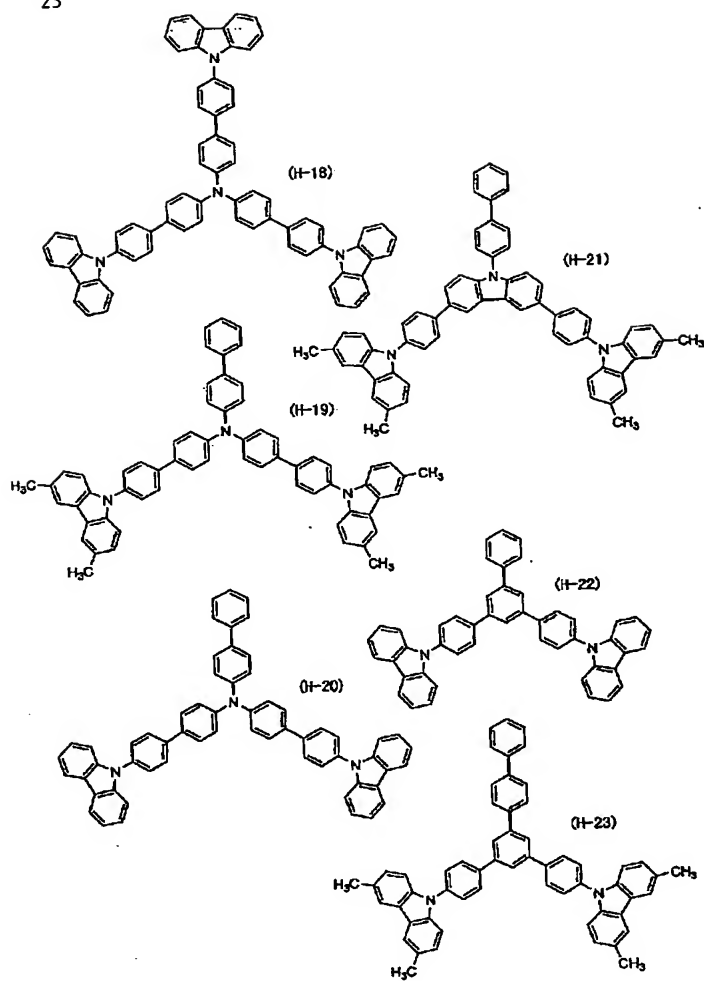


【0065】

【化30】

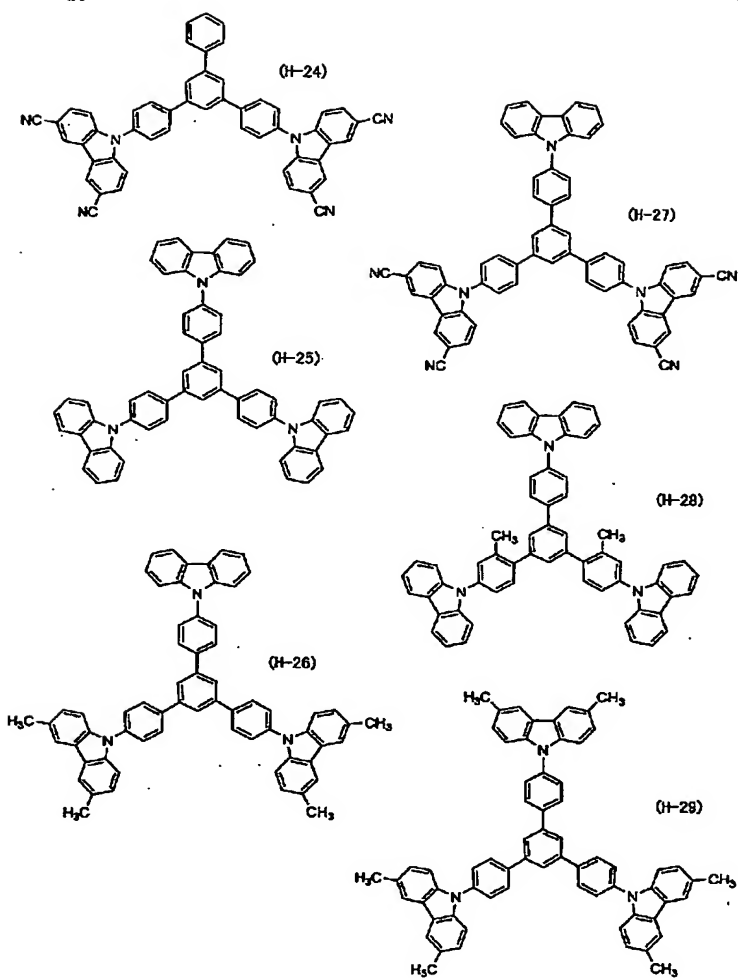
(13)

23



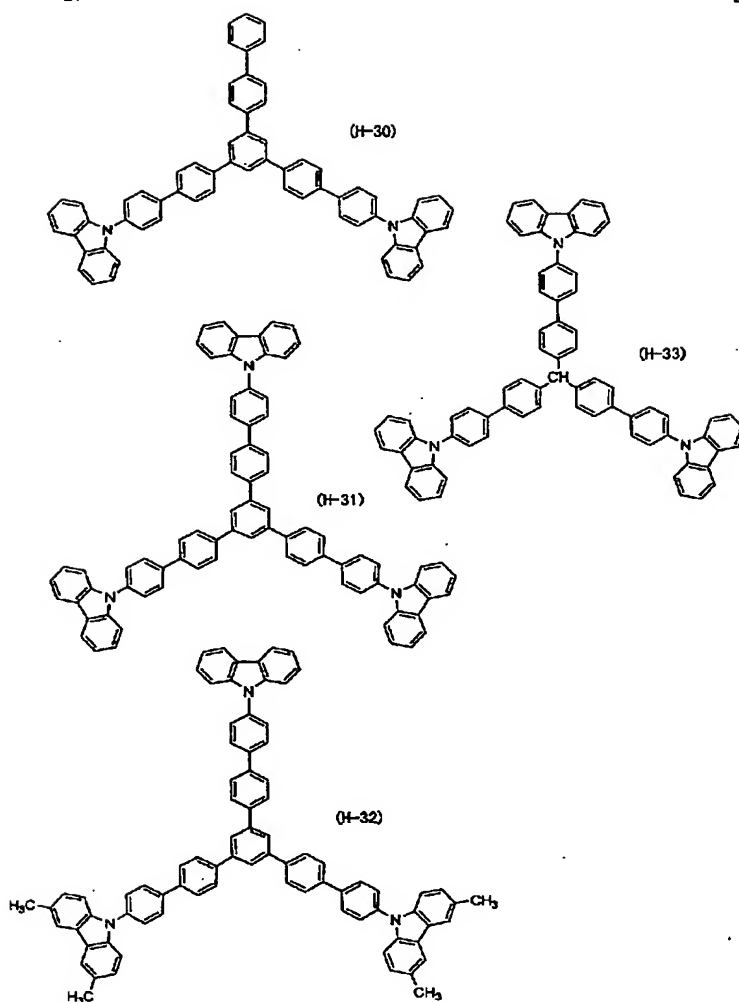
【化31】

【0066】



【0067】

【化32】

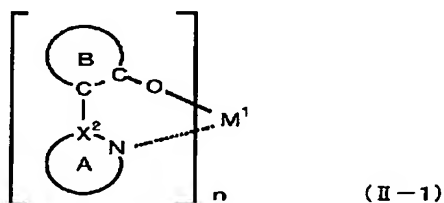


【0068】本発明の有機電界発光素子は、発光層におけるホスト材料として前記一般式(II)で表わされる有機金属錯体化合物を使用しても良い。前記一般式(II)で表わされるホスト材料としては、特に下記一般式(II-1)で表わされる有機金属錯体や、下記一般式(II-2)で表わされる混合配位子錯体、または下記一般式(II-3)で表わされる二核金属錯体が好ましい。

【0069】

【化33】

【有機金属錯体】



【0070】(II-1)式中、M<sup>1</sup>は1ないし3価の

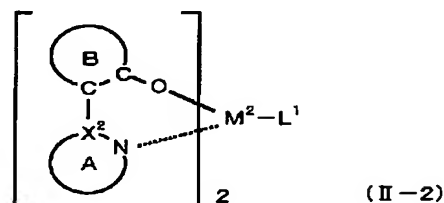
金属を表わし、n、X<sup>2</sup>、環Aおよび環Bは一般式(I)におけると同義である。)

【0071】

【化34】

【混合配位子錯体】

40



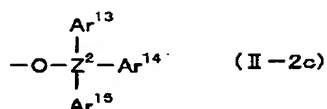
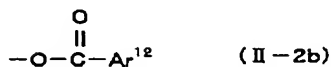
【0072】(II-2)式中、M<sup>2</sup>は3価の金属を表わし、X<sup>2</sup>、環Aおよび環Bは一般式(II)におけると同義である。L<sup>1</sup>は下記一般式(II-2a)、(II-2b)または(II-2c)を表わす。)

【0073】

【化35】



29



30

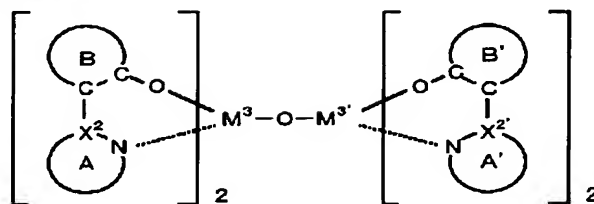
\*【0074】( (II-2a)、(II-2b)、(II-2c) 式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$  は置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または置換基を有していても良い芳香族複素環基を表わし、 $\text{Z}^2$  はシリコンまたはゲルマニウムを表わす。)

【0075】

【化36】

\*

[2核金属錯体]



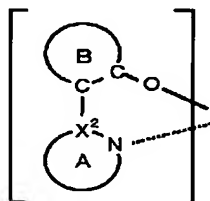
(II-3)

【0076】( (II-3) 式中、 $\text{M}^3$  および  $\text{M}^{3'}$  は3価の金属を表わし、 $\text{X}^2$ 、環A及び環Bは一般式(II)におけると同義であり、 $\text{X}^{2'}$  は  $\text{X}^2$  と、環A' は環Aと、また環B' は環Bとそれぞれ同義である。)

【0077】なお、一般式(II)および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物1分子中に含まれる、複数の下記構造部分

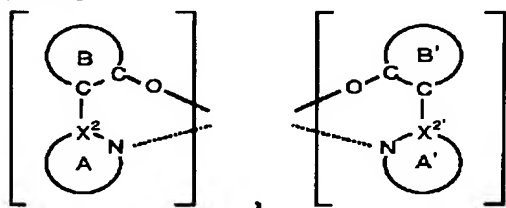
【0078】

【化37】



(一般式(II-3)においては、1化合物中に2個ずつ存在する下記構造部分

【化38】



)、即ち環A、環B、および  $\text{X}^2$  (式(II-3)の場合は、環A、環A'、環B、環B'、 $\text{X}^2$  および  $\text{X}^{2'}$ ) は、同じであっても良いし、異なっても良い。合成が容易である点からは、すべて同じであることが好ましい。

【0079】同様に、一般式(II-3)で表わされる化

20

合物における  $\text{M}^3$  および  $\text{M}^{3'}$  も、同じであっても異なっても良く、合成が容易である点からは、同じであることが好ましい。

【0080】前記一般式(II)、および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物の環A、環A'、環B、および環B' は、それぞれ下記のものから選ばれるものが好ましい。

【環Aおよび環A'】置換基を有していても良い5員環または6員環の含窒素芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が1または2個縮合して縮合環を形成しても良い。

30

【環Bおよび環B'】置換基を有していても良い6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が1または2個縮合して縮合環を形成しても良い。

【0081】前記一般式(II)および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物の環A、環A'、環B、および環B' として、より好ましくは各々単環であり、中でもそれぞれ下記から選ばれる環が好ましい。

【環Aおよび環A'】それぞれ置換基を有していても良い、ジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環【環Bおよび環B'】それぞれ置換基を有していても良い、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環

40

【0082】さらに前記一般式(II)および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物の環A、環A'、環B、および環B' は、それぞれ下記構造式から選ばれることが最も好ましい。

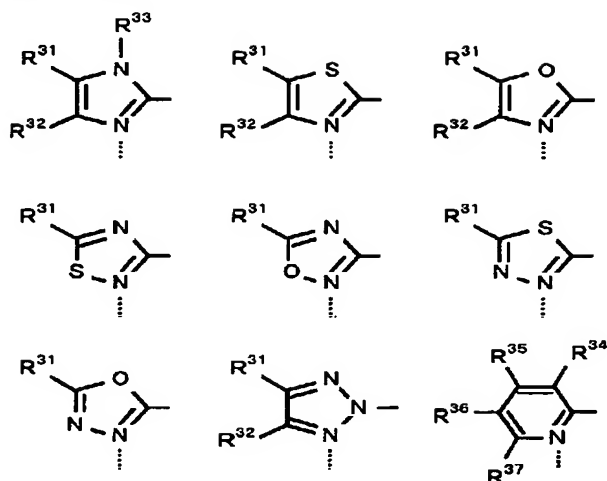
【0083】

【化39】

50

31

[環Aおよび環A']



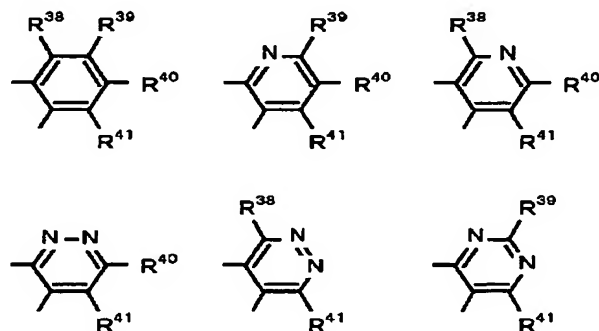
【0084】(式中、R<sup>31</sup>～R<sup>37</sup>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または置換基を有していても良い芳香族複素環基を表わし、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>、R<sup>31</sup>とR<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>とR<sup>35</sup>、R<sup>35</sup>とR<sup>36</sup>、R<sup>36</sup>とR<sup>37</sup>はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

20 \* 芳香族複素環基を表わし、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>、R<sup>31</sup>とR<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>とR<sup>35</sup>、R<sup>35</sup>とR<sup>36</sup>、R<sup>36</sup>とR<sup>37</sup>はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

【0085】

【化40】

[環Bおよび環B']



【0086】(式中、R<sup>38</sup>～R<sup>41</sup>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーールオキシ基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または置換基を有していても良い芳香族複素環基を表わし、R<sup>38</sup>とR<sup>39</sup>、R<sup>39</sup>とR<sup>40</sup>、R<sup>40</sup>とR<sup>41</sup>はそれぞれ互いに結合して環を形成していても良い。)

【0087】なお上記[環Bおよび環B']の構造における2本の結合手は、前記式(II)および(II-1)～(II-3)における環Bおよび環B'構造の定義を満たす限り、酸素原子、または環Aおよび環A'における原

子X<sup>2</sup>、X<sup>2'</sup>のうち、いずれが互いに結合していても良い。

【0088】R<sup>31</sup>～R<sup>41</sup>として、具体的には水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；カルボキシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリーールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基；ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水

50

酸基；置換基を有していても良いフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していても良いチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0089】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

【0090】なお、 $R^{3,1}$ と $R^{3,2}$ 、 $R^{3,1}$ と $R^{3,3}$ 、 $R^{3,4}$ と $R^{3,5}$ 、 $R^{3,5}$ と $R^{3,6}$ 、 $R^{3,6}$ と $R^{3,7}$ 、 $R^{3,8}$ と $R^{3,9}$ 、 $R^{3,9}$ と $R^{4,0}$ 、 $R^{4,0}$ と $R^{4,1}$ がそれぞれ隣接する基同士で結合して形成する環としては、ベ\*

\*ンゼン環、またはシクロヘキサン環等が挙げられる。

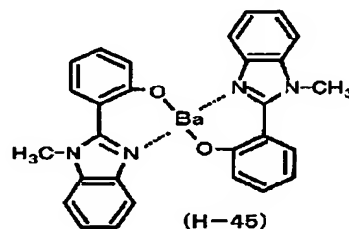
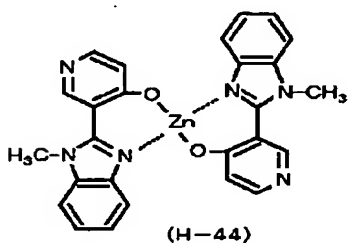
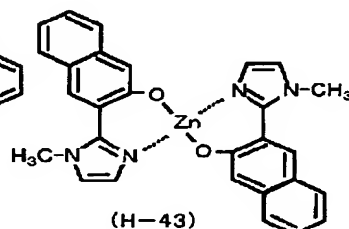
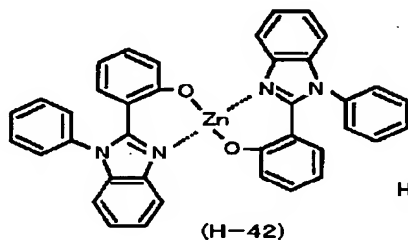
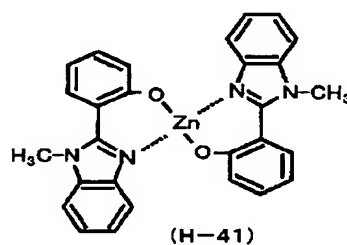
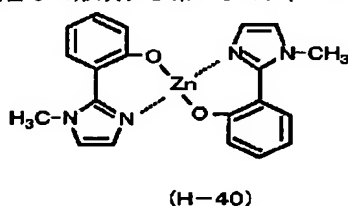
【0091】 $R^{3,1} \sim R^{4,1}$ として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基または置換基を有していても良い芳香族炭化水素基であるか、または隣接する基同士で結合して環を形成する。

【0092】一般式(II)および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物の金属M( $M^1$ 、 $M^2$ 、 $M^3$ および $M^{3'}$ )は、周期律表1族、2族、3族、12族、13族から選ばれる金属であれば特に限定されないが、好ましくは亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ベリリウム、およびマグネシウムが挙げられる。

【0093】前記一般式(II)および(II-1)～(II-3)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0094】

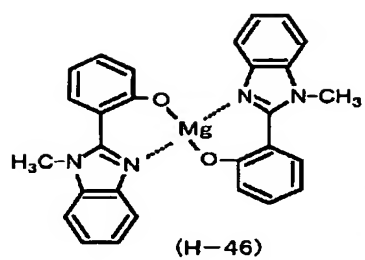
【化41】



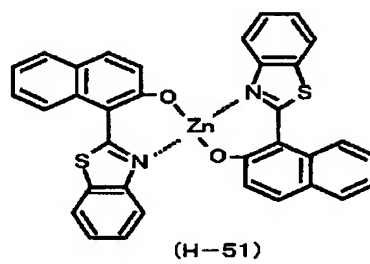
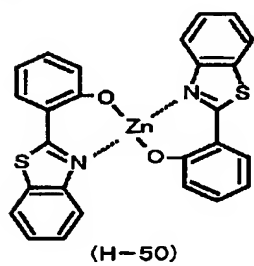
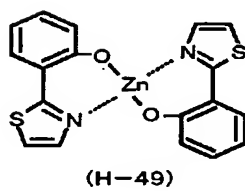
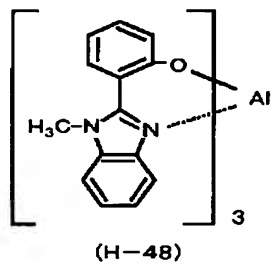
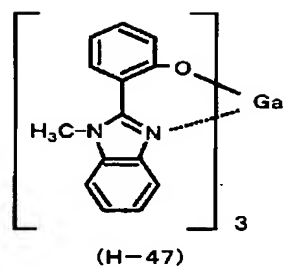
【0095】

【化42】

35



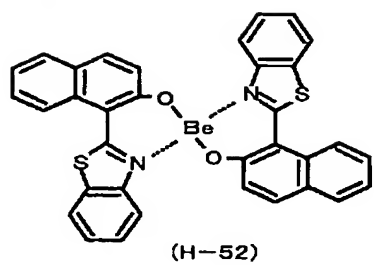
36



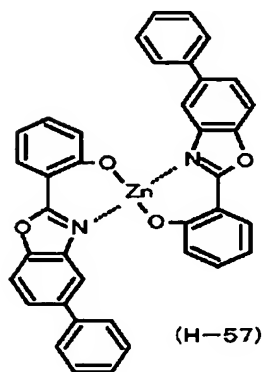
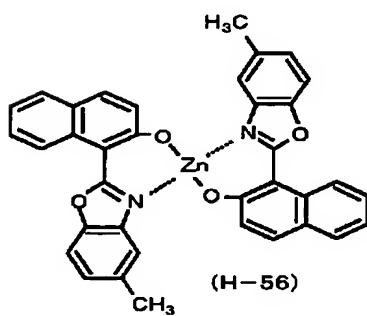
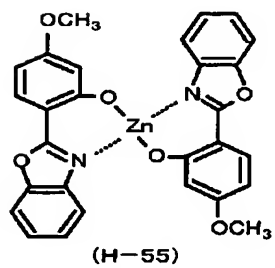
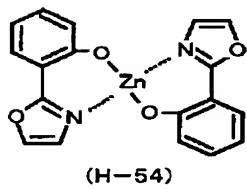
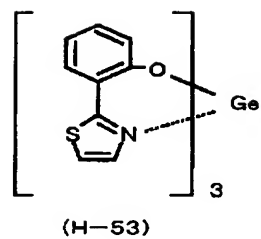
【0096】

【化43】

37

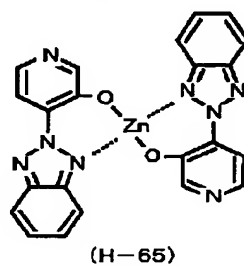
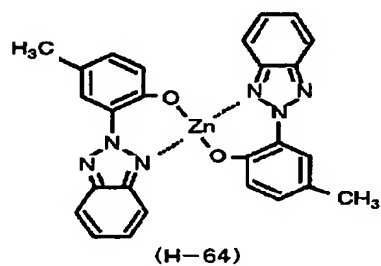
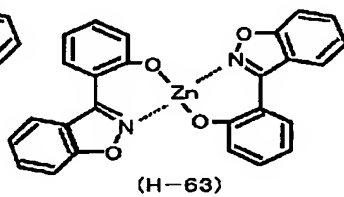
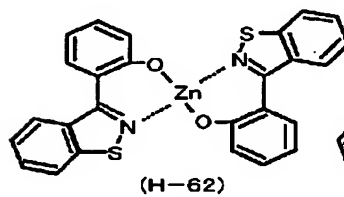
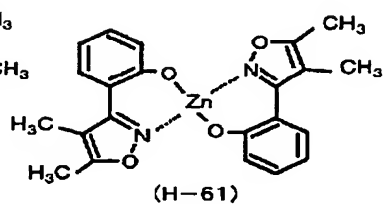
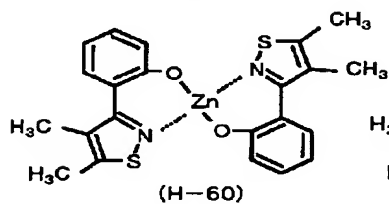
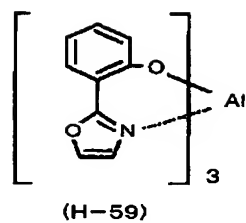
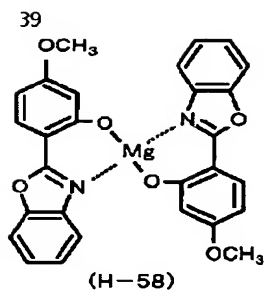


38



【0097】

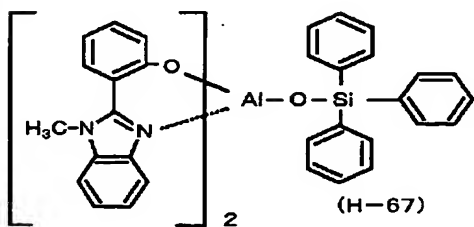
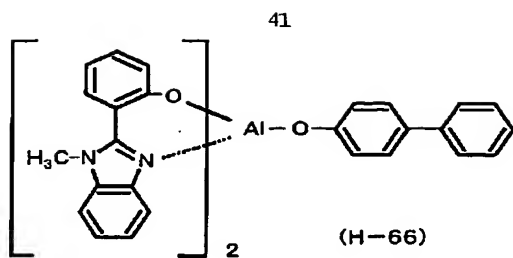
【化44】



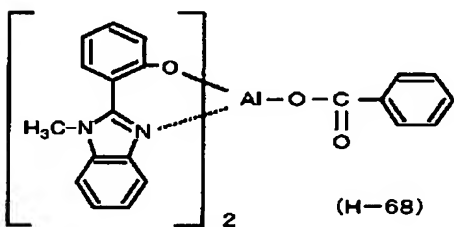
【0098】

【化45】

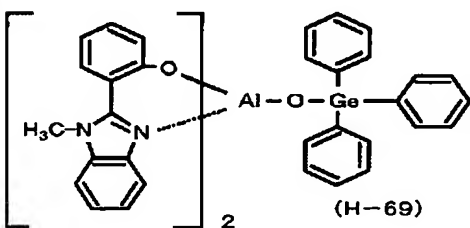
[0099]  
[化46]



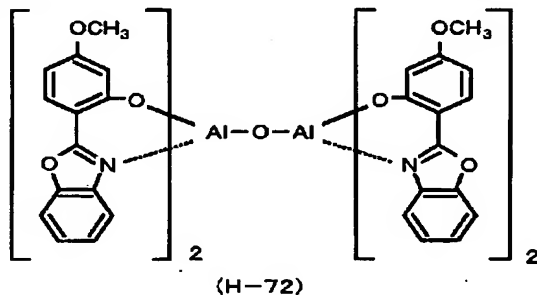
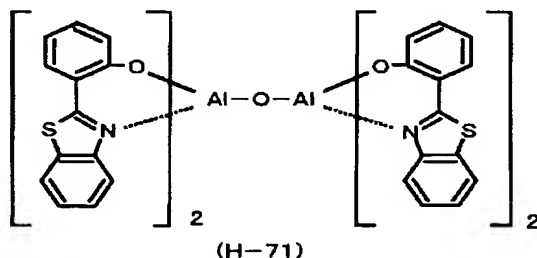
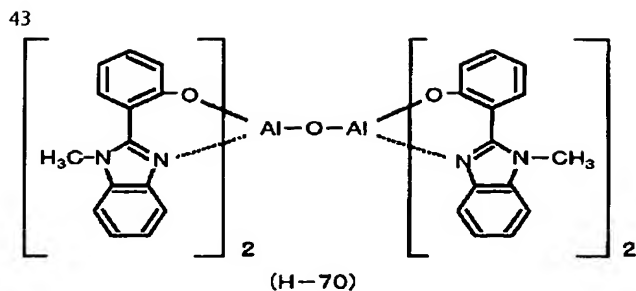
10



20



30



【0100】なお、これらの化合物は発光層中に、主成分として単独で用いても良いし、必要に応じて、各々混合して用いても良い。

【0101】また、本発明の有機電界発光素子は、発光層におけるホスト材料として、前記一般式(III)で表される基を有する化合物を使用してもよい。

【0102】前記一般式(III)において、 $R^{11}$ と $R^{12}$ 、 $R^{13}$ と $R^{14}$ がそれぞれ結合して形成する環としては、ベンゼン環やシクロヘキサン環が挙げられる。

【0103】前記一般式(III)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、具体的には、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；

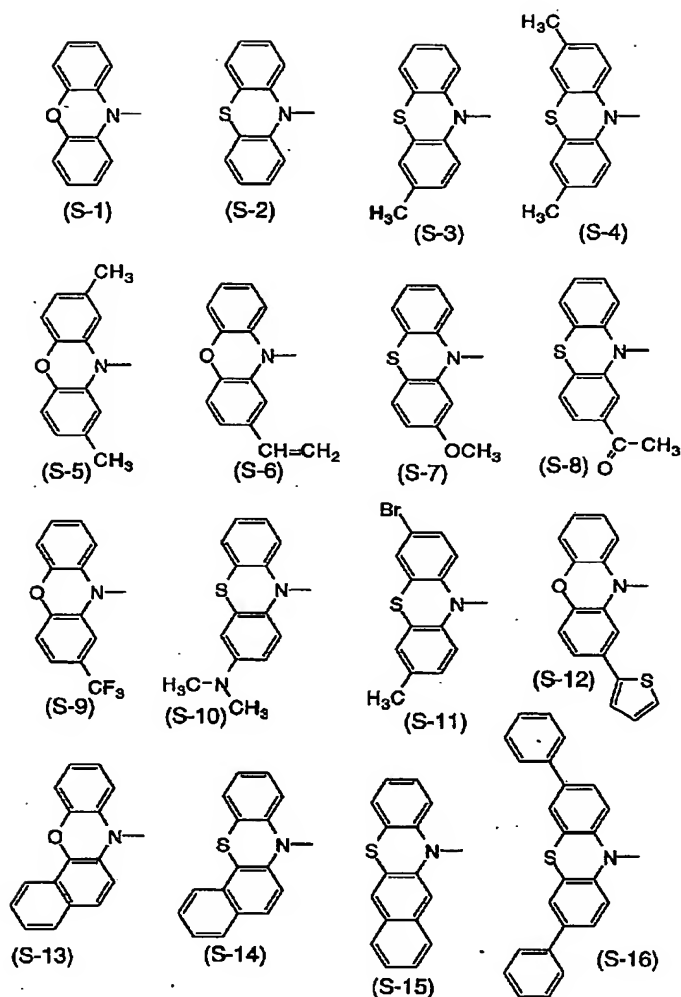
置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基が挙げられる。なお、上述の置換基のうち、炭素数1～6のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基は、直鎖であっても分岐していても良い。以下の置換基の例示においても同様である。

【0104】前記一般式(III)で表わされる基の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0105】

【化47】





【0106】前記一般式(III)で表される基を有する化合物は、低分子であっても高分子であってもよい。高分子の場合は、主鎖に含有されていてもよいし、また、側鎖として含有されていてもよい。

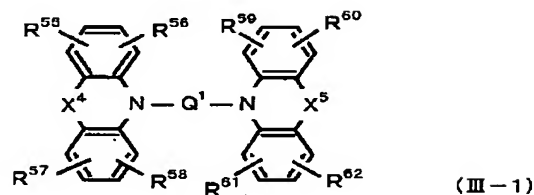
【0107】この化合物は分子量400~1200程度の低分子化合物である場合が好ましく、一般式(III)で表される基を有する化合物は、化合物全体としての環の合計数が6~20であるのが好ましく、より好ましくは7~18である。また、一般式(III)で表される基を有する化合物は、分子内に一般式(III)で表される単位を2~3個有している化合物が好ましい。

【0108】中でも、一般式(III)で表される基は、前記(S-1)あるいは(S-2)であるのが特に好ましい。

【0109】一般式(III)で表される基を有する化合物は、下記一般式(III-1)または(III-2)で表される化合物であることが好ましい。

【0110】

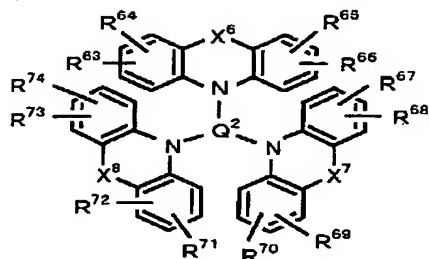
【化48】



【0111】(式中、 $R^{55} \sim R^{62}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{55}$ と $R^{56}$ 、 $R^{57}$ と $R^{58}$ 、 $R^{59}$ と $R^{60}$ 、 $R^{61}$ と $R^{62}$ はそれぞれ互いに結合して環を形成しても良い。 $X^4$ および $X^5$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、 $Q^1$ は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる2価の連結基を示す。)

50 【0112】

【化49】



(III-2)

【0113】(式中、 $R^{63} \sim R^{74}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、 $\alpha$ -ハロアルキル基、水酸基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わし、 $R^{63}$ と $R^{64}$ 、 $R^{65}$ と $R^{66}$ 、 $R^{67}$ と $R^{68}$ 、 $R^{69}$ と $R^{70}$ 、 $R^{71}$ と $R^{72}$ 、 $R^{73}$ と $R^{74}$ はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 $X^6 \sim X^8$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示し、 $Q^2$ は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる3価の連結基を示す。)

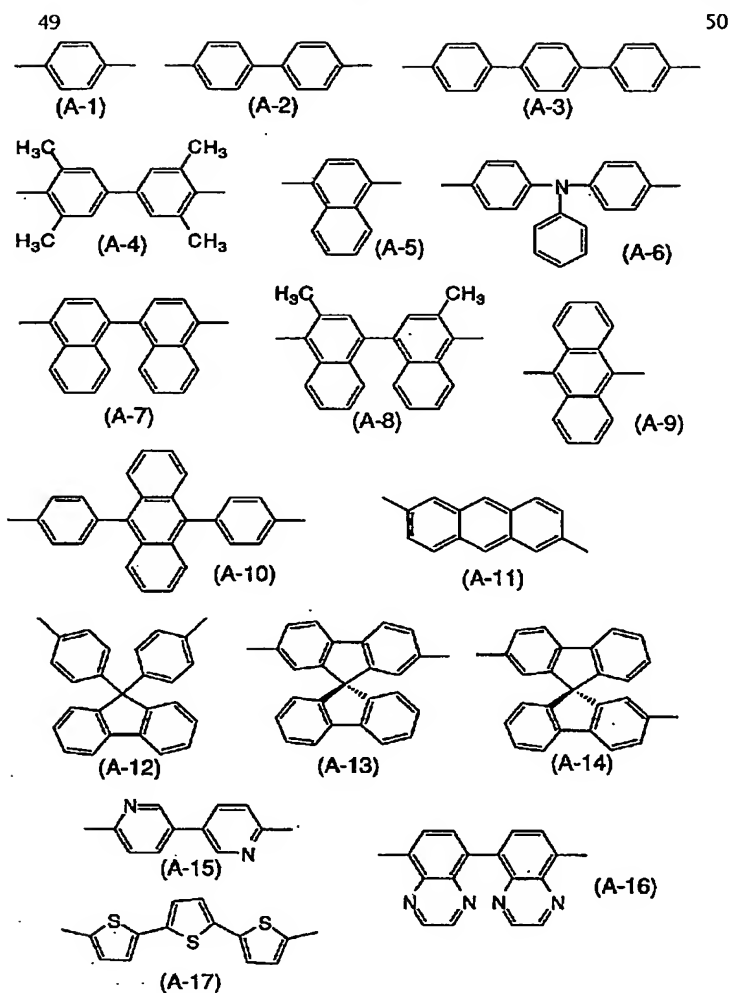
【0114】前記一般式(III-1)において、 $R^{55} \sim R^{62}$ は各々独立に、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル

基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わし、

10 前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。 $R^{55}$ と $R^{56}$ 、 $R^{57}$ と $R^{58}$ 、 $R^{59}$ と $R^{60}$ 、 $R^{61}$ と $R^{62}$ はそれぞれ結合して、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成してもよい。 $X^4 \sim X^5$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子を示す。 $Q^1$ は置換基を有していてもよい芳香族芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる2価の連結基を示す。連結基 $Q^1$ の好ましい例を以下に示す。

【0115】

【化50】

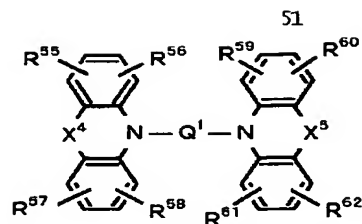


【0116】これらの中でも、連結基 $Q^1$ は、(A-2)、(A-6)、(A-8)、(A-10)あるいは(A-12)が好ましい。そして、これら連結基 $Q^1$ を有し、環構造として(S-1)または(S-2)を有する化合物であるものが最も好ましい。

【0117】前記一般式(III-1)で表わされる化合物の好ましい具体例を表1、2に示すが、これらに限定するものではない。

【0118】

【表1】



化合物番号	R <sup>55</sup> ~R <sup>58</sup> 置換部分	R <sup>59</sup> ~R <sup>62</sup> 置換部分	連続基Q <sup>1</sup>
(H-101)	(S-1)	(S-1)	(A-1)
(H-102)	(S-2)	(S-2)	(A-1)
(H-103)	(S-1)	(S-1)	(A-2)
(H-104)	(S-2)	(S-2)	(A-2)
(H-105)	(S-3)	(S-3)	(A-2)
(H-106)	(S-1)	(S-2)	(A-2)
(H-107)	(S-4)	(S-4)	(A-2)
(H-108)	(S-5)	(S-5)	(A-2)
(H-109)	(S-6)	(S-6)	(A-2)
(H-110)	(S-7)	(S-7)	(A-2)
(H-111)	(S-8)	(S-8)	(A-2)
(H-112)	(S-2)	(S-9)	(A-2)
(H-113)	(S-10)	(S-10)	(A-2)
(H-114)	(S-11)	(S-11)	(A-2)
(H-115)	(S-12)	(S-12)	(A-2)
(H-116)	(S-13)	(S-13)	(A-2)
(H-117)	(S-13)	(S-2)	(A-2)
(H-118)	(S-14)	(S-14)	(A-2)
(H-119)	(S-13)	(S-14)	(A-2)
(H-120)	(S-15)	(S-15)	(A-2)
(H-121)	(S-2)	(S-16)	(A-2)
(H-122)	(S-16)	(S-16)	(A-2)
(H-123)	(S-1)	(S-1)	(A-3)
(H-124)	(S-2)	(S-2)	(A-3)
(H-125)	(S-1)	(S-1)	(A-4)
(H-126)	(S-2)	(S-2)	(A-4)
(H-127)	(S-2)	(S-2)	(A-5)

[0119]

[表2]

52

化合物番号	R <sup>55</sup> ~R <sup>58</sup> 置換部分	R <sup>59</sup> ~R <sup>62</sup> 置換部分	連続基Q <sup>1</sup>
(H-128)	(S-1)	(S-1)	(A-6)
(H-129)	(S-2)	(S-2)	(A-6)
(H-130)	(S-3)	(S-3)	(A-6)
(H-131)	(S-1)	(S-1)	(A-7)
(H-132)	(S-2)	(S-2)	(A-7)
(H-133)	(S-1)	(S-1)	(A-8)
(H-134)	(S-2)	(S-2)	(A-8)
(H-135)	(S-3)	(S-3)	(A-8)
(H-136)	(S-1)	(S-1)	(A-9)
(H-137)	(S-2)	(S-2)	(A-9)
(H-138)	(S-1)	(S-1)	(A-10)
(H-139)	(S-2)	(S-2)	(A-10)
(H-140)	(S-1)	(S-2)	(A-10)
(H-141)	(S-3)	(S-3)	(A-10)
(H-142)	(S-4)	(S-4)	(A-10)
(H-143)	(S-7)	(S-7)	(A-10)
(H-144)	(S-10)	(S-10)	(A-10)
(H-145)	(S-13)	(S-13)	(A-10)
(H-146)	(S-14)	(S-14)	(A-10)
(H-147)	(S-1)	(S-2)	(A-11)
(H-148)	(S-2)	(S-2)	(A-11)
(H-149)	(S-1)	(S-1)	(A-12)
(H-150)	(S-2)	(S-2)	(A-12)
(H-151)	(S-2)	(S-2)	(A-13)
(H-152)	(S-2)	(S-2)	(A-14)
(H-153)	(S-2)	(S-2)	(A-15)
(H-154)	(S-1)	(S-1)	(A-16)
(H-155)	(S-2)	(S-2)	(A-17)

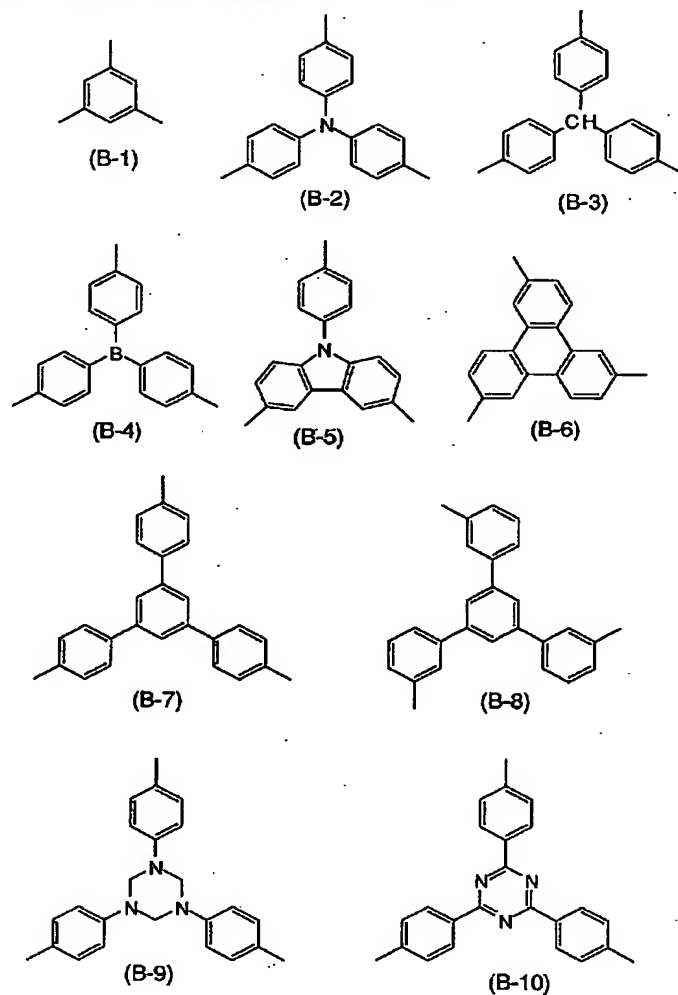
【0120】前記一般式(III-2)において、R<sup>63</sup>~R<sup>74</sup>は各々独立に、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ビリジル基等の芳香族複素環基を表わし、前記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリ

フルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基を示す。 $R^{6j}$ と $R^{6k}$ 、 $R^{6l}$ と $R^{6m}$ 、 $R^{6n}$ と $R^{6o}$ 、 $R^{6p}$ と $R^{6q}$ はそれぞれ互いに結合して、ベンゼン環、シクロヘキサン環等を形成していても良い。 $X^6 \sim X^8$ は各々独立に、酸素原子または硫黄原子\*

＊を示す。 $Q^1$ は置換基を有していてもよい芳香族芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基からなる3価の連結基を示す。連結基 $Q^1$ の好ましい例を以下に示す。

【0121】

【化51】



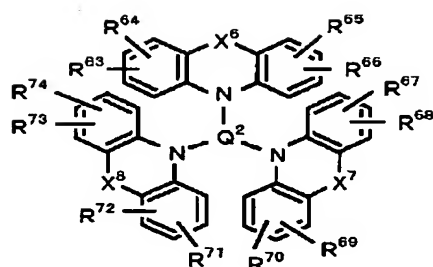
【0122】これらの中でも連結基 $Q^1$ は、(B-1)、(B-2)あるいは(B-7)が好ましい。最も好ましくは、これら連結基を有し、環構造として(S-1)または(S-2)を有する場合である。

【0123】前記一般式(III-2)で表わされる化合

物の好ましい具体例を表3、4に示すが、これらに限定するものではない。

【0124】

40 【表3】



化合物番号	R <sup>63</sup> ~R <sup>66</sup> 置換部分	R <sup>67</sup> ~R <sup>70</sup> 置換部分	R <sup>71</sup> ~R <sup>74</sup> 置換部分	連結基Q <sup>2</sup>
(H-201)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-1)
(H-202)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-1)
(H-203)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-2)
(H-204)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-2)
(H-205)	(S-3)	(S-3)	(S-3)	(B-2)
(H-206)	(S-1)	(S-1)	(S-2)	(B-2)
(H-207)	(S-4)	(S-4)	(S-4)	(B-2)
(H-208)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-2)
(H-209)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-2)
(H-210)	(S-15)	(S-15)	(S-15)	(B-2)
(H-211)	(S-16)	(S-16)	(S-16)	(B-2)
(H-212)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-3)
(H-213)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-3)
(H-214)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-4)
(H-215)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-4)
(H-216)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-5)
(H-217)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-5)
(H-218)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-6)
(H-219)	(S-4)	(S-4)	(S-4)	(B-6)
(H-220)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-7)
(H-221)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-7)
(H-222)	(S-3)	(S-3)	(S-3)	(B-7)
(H-223)	(S-7)	(S-7)	(S-7)	(B-7)
(H-224)	(S-1)	(S-2)	(S-2)	(B-7)

【0125】

\* \* 【表4】

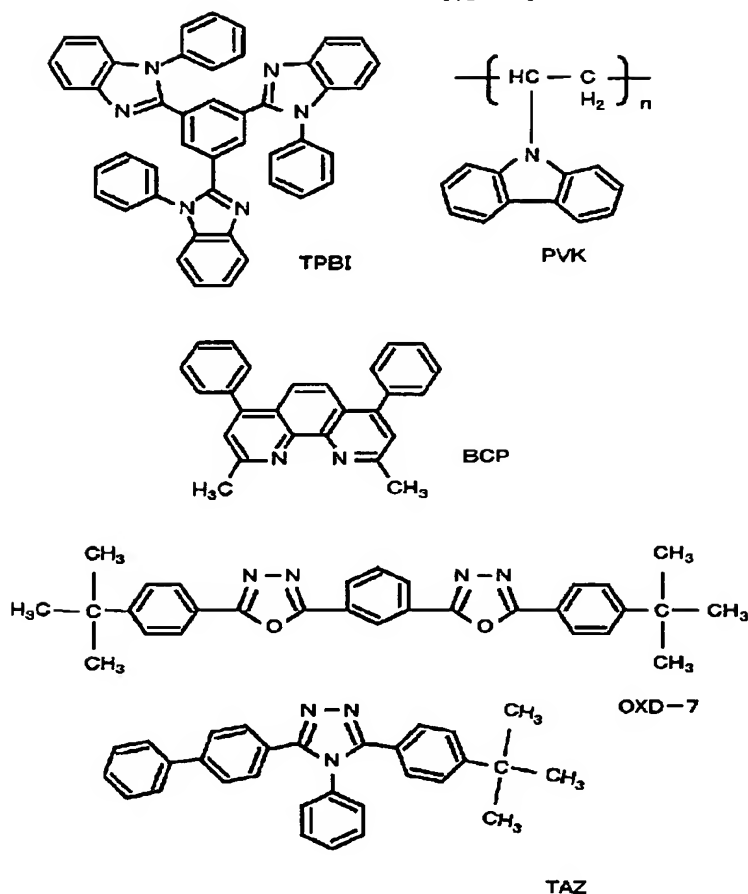
化合物番号	R <sup>63</sup> ~R <sup>66</sup> 置換部分	R <sup>67</sup> ~R <sup>70</sup> 置換部分	R <sup>71</sup> ~R <sup>74</sup> 置換部分	連結基Q <sup>2</sup>
(H-225)	(S-10)	(S-10)	(S-10)	(B-7)
(H-226)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-7)
(H-227)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-7)
(H-228)	(S-15)	(S-15)	(S-15)	(B-7)
(H-229)	(S-16)	(S-16)	(S-16)	(B-7)
(H-230)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-8)
(H-231)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-8)
(H-232)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-9)
(H-233)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-9)
(H-234)	(S-1)	(S-1)	(S-1)	(B-10)
(H-235)	(S-2)	(S-2)	(S-2)	(B-10)
(H-236)	(S-13)	(S-13)	(S-13)	(B-10)
(H-237)	(S-14)	(S-14)	(S-14)	(B-10)

【0126】前記一般式(III)で表される基を有する化合物は、発光層中に1種のみが含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

【0127】また、ホスト材料としては、前記一般式(I)~(III)のほかに、下記化合物等を使用しても良い。

【0128】

\* \* 【化52】



【0129】ホスト材料は、前述したように、同じ一般式で表わすことができる化合物を複数種併用しても良いし、また同じ一般式では表わせない化合物を2種以上併用しても良い。

【0130】本発明の有機電界発光素子において、発光層のホスト材料として最も好ましいのは前記一般式(1)で表わされる化合物である。

【0131】次に、本発明の構成要件(2)、すなわち室温で燐光発光を示す化合物Aについて説明する。

【0132】化合物Aとしては、ホスト材料の励起三重項準位と、後述する化合物Bの励起三重項準位(化合物Bが燐光化合物の場合)または励起一重項準位(化合物Bが蛍光化合物の場合)との間に、励起三重項準位を有するものが好ましい。

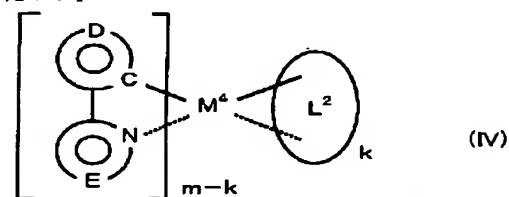
【0133】構造の点では、周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が好ましい。

【0134】該金属としては、中心金属/配位子間の電荷移動が起こりやすいという点から、周期律表第5周期または第6周期の金属が好ましく、具体的にはルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および金が挙げられる。

【0135】これらの錯体としては、例えば下記一般式(IV)で表わされる化合物が挙げられる。

【0136】

【化53】



【0137】(IV)式中、環Dは置換基を有していても良い芳香族炭化水素環または置換基を有していても良い含窒素芳香族複素環を表わし、環Eは置換基を有していても良い含窒素芳香族複素環を表す。環Dが有する基と環Eが有する基が結合してこれらに縮合する環を形成しても良い。 $\text{M}^4$ は周期律表7ないし11族から選ばれる金属、 $\text{L}^2$ は任意の2座配位子、 $m$ は $\text{M}^4$ の価数、 $k$ は $0 \leq k < m$ の整数を表す。

【0138】一般式(IV)において、環Dは、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表わし、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、アン

トリル基、チエニル基、ビリジル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、キノリル基、またはイソキノリル基を表わす。

【0139】これらの芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基が有していても良い置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素環基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0140】環Eは、含窒素芳香族複素環基を表わし、好ましくは、ビリジル基、ピリミジル基、ピラジン基、トリアジン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、またはフェナントリジン基を表わす。これらは置換基を有していても良い。

【0141】これらの芳香族複素環基が有していても良い置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基などの\*

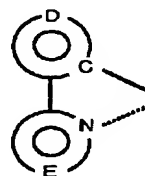
\*芳香族炭化水素環基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0142】なお、環Dが有する置換基と環Eが有する置換基が結合して、全体で一つの縮合環を形成しても良く、この縮合環としては7、8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

10 【0143】環Dおよび環Eの置換基としてはより好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素環基またはシアノ基が挙げられる。

【0144】

【化54】

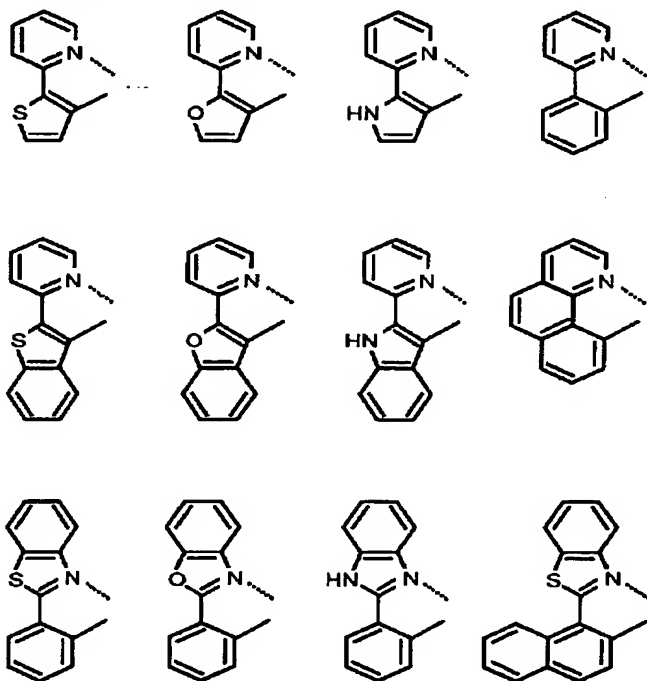


20

【0145】上記配位子としては、例えば以下の構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、以下の例では環Dおよび環Eにおける置換基の記載を省略しているが、これらは前記したような置換基を有していても良い。

【0146】

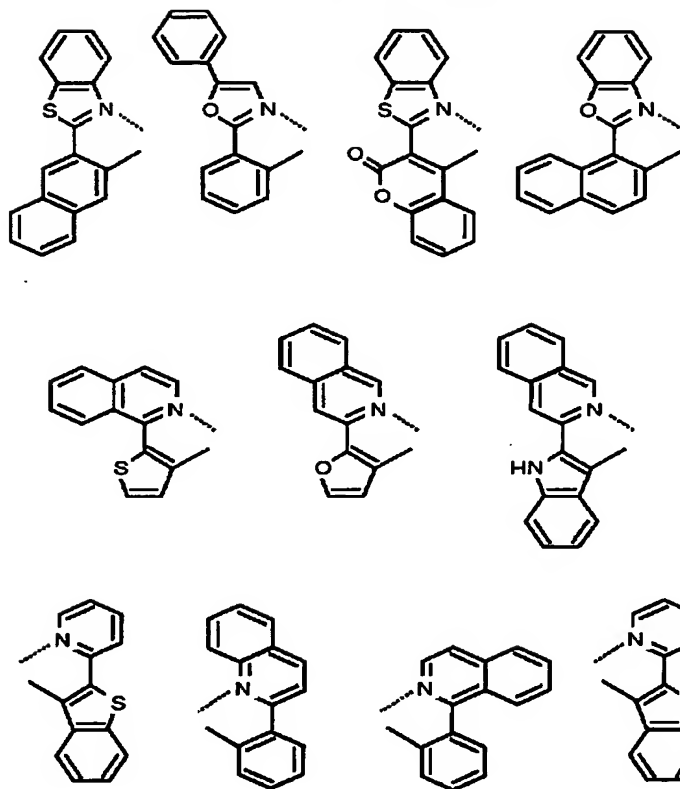
【化55】





【0147】

\* \* 【化56】

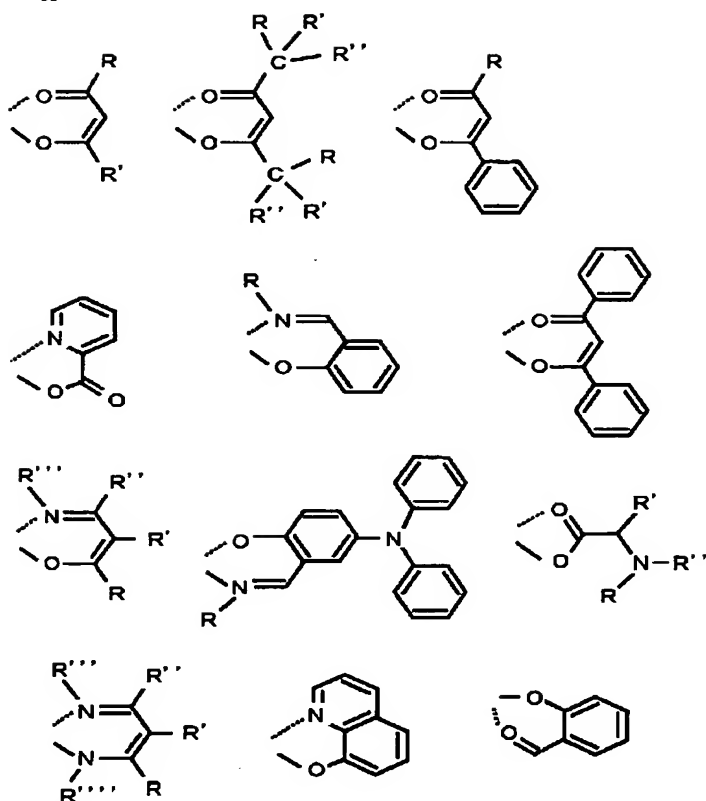


【0148】前記一般式(IV)における任意の2座配位子 $L^2$ は、1価の2座配位子であれば良く特に制限はないが、立体障害を考慮するとあまり嵩高いものが好

ましく、例えば下記配位子が挙げられる。

【0149】

【化57】



(式中、R、R'、R''、R'''およびR''''は、各々独立に炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のハロゲン化アルキル基を表わす。なお、芳香族炭化水素環および芳香族複素環における置換基は記載を省略した。)

【0150】これらの配位子 $L^2$ の中でも、特に好ましいものは以下のものである。

【0151】

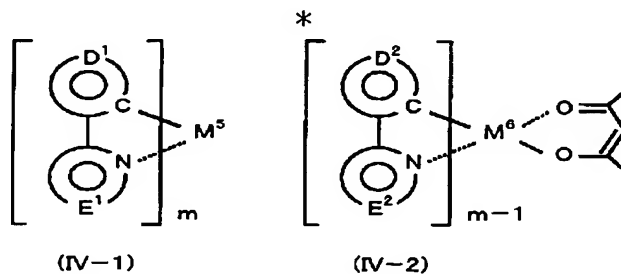
【化58】



\* 環Dおよび環Eを含む配位子、および任意の配位子 $L^2$ は、前記一般式(IV)における中心金属 $M^4$ の価数を満たす限り、どのような組み合わせで、何個ずつ配位していてもかまわないが、特に下記一般式(IV-1)または(IV-2)で表わされる化合物が好ましい。

【0152】

【化59】



【0153】( (IV-1) )、(IV-2) 式中、 $M^5$  および  $M^6$  は周期律表7ないし11族から選ばれる金属、m は該金属の価数を表わす。環  $D^1$  および環  $D^2$  は置換基

を有していても良い芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表わし、環  $E^1$  および環  $E^2$  は、置換基を有していても良い、含窒素芳香族複素環を表わす。環  $D^1$  が有

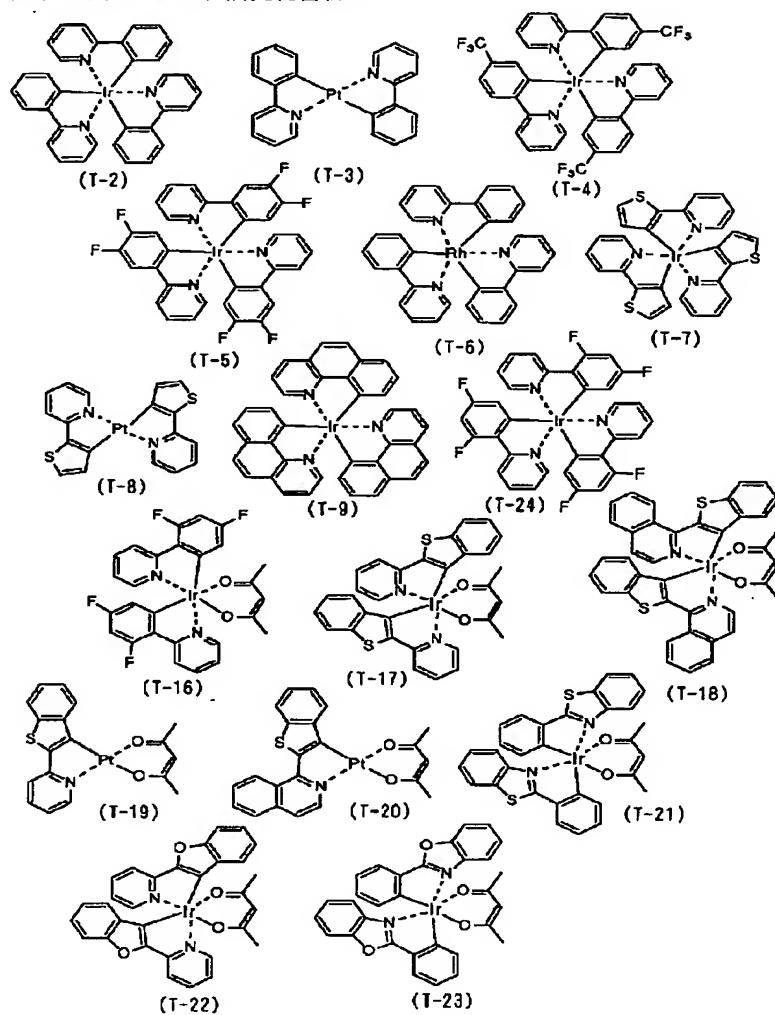
する置換基と環E<sup>1</sup>が有する置換基が結合して、これらに縮合する環を形成していても良く、また環D<sup>2</sup>が有する置換基と環E<sup>2</sup>が有する置換基が結合して、これらに縮合する環を形成していても良い。)

【0154】一般式(IV)で表わされる、燐光化合物A\*

\*の具体例を以下に記載するが、これらに限定されるものではない。

【0155】

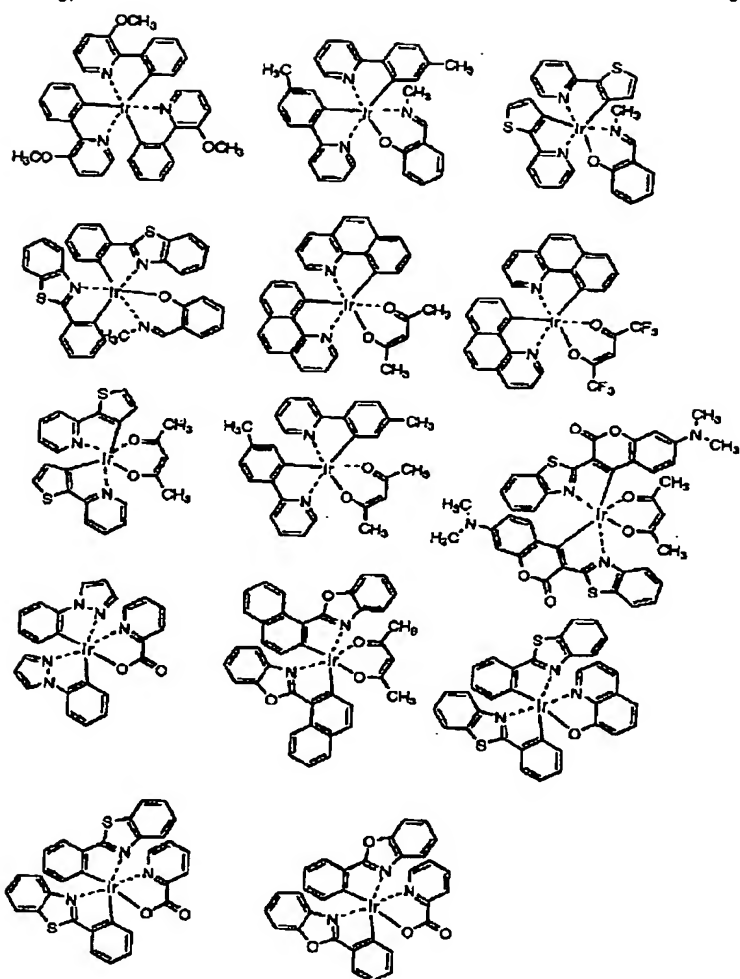
【化60】



【0156】

【化61】

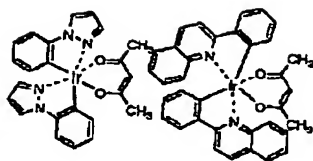
67



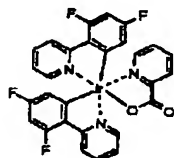
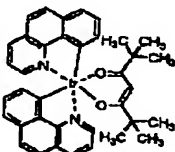
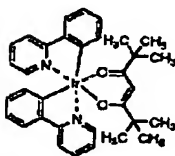
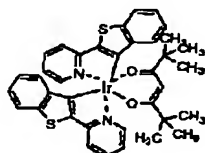
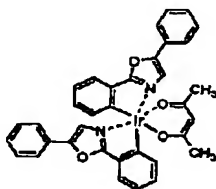
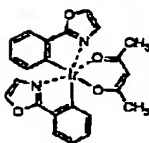
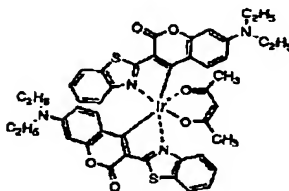
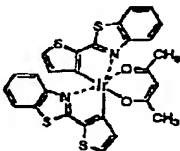
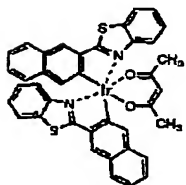
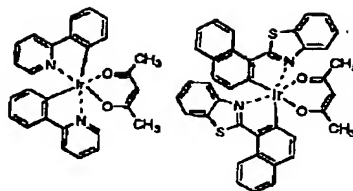
【0157】

【化62】

69



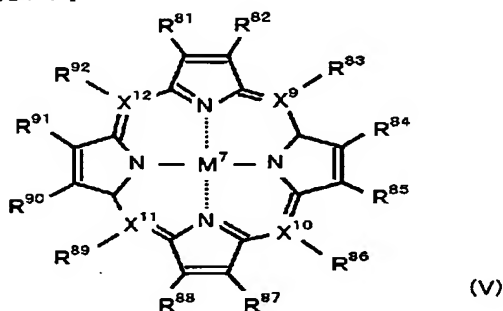
70



【0158】また、化合物Bとしては、前記一般式(I  
V)で表される有機金属錯体の他に、以下の一般式  
(V)で示される有機金属錯体を用いることもできる。

【0159】

【化63】



【0160】(V)式中、R<sup>91</sup>~R<sup>92</sup>は各々独立に水  
素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、ア  
ルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキ  
シカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アル  
キルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、

水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していても良い  
芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基を表わす。R<sup>91</sup>  
とR<sup>92</sup>、R<sup>94</sup>とR<sup>95</sup>、R<sup>97</sup>とR<sup>98</sup>、およびR<sup>99</sup>とR<sup>100</sup>  
は、それぞれ互いに連結して環を形成していても良い。

30 M<sup>7</sup>は周期律表7ないし11族から選ばれた金属、X<sup>9</sup>~  
X<sup>12</sup>は炭素または窒素を表わす。但し、X<sup>9</sup>~X<sup>12</sup>のい  
ずれかが窒素原子の場合は、該窒素原子に結合する  
R<sup>93</sup>、R<sup>96</sup>、R<sup>99</sup>またはR<sup>102</sup>は無い(存在しない)。

【0161】上記一般式(V)におけるM<sup>7</sup>としては、  
一般式(IV-1)、(IV-2)におけるM<sup>5</sup>、M<sup>6</sup>と同様  
に、周期律表第5周期または第6周期の金属が好まし  
く、具体的にはルテニウム、ロジウム、パラジウム、  
銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金  
が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2  
40 価の金属が挙げられる。

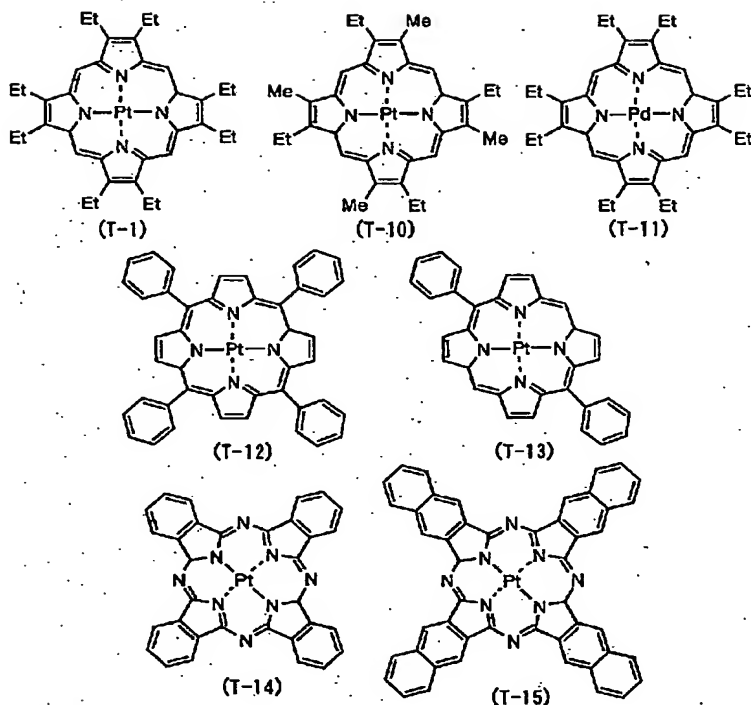
【0162】前記一般式(V)で表わされる有機金属錯  
体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定される  
わけではない。

【0163】

【化64】

71

72



【0164】次に本発明の構成要件(3)、すなわち室温で、燐光発光または蛍光発光を示す化合物Bについて説明する。

【0165】まず、化合物Bが燐光化合物である場合について説明する。

【0166】本発明の有機電界発光素子は、その発光層中において、化合物Aが増感剤の役目を果たすため、化合物B由来の発光が強まることが特徴である。そのためには燐光化合物Bが、燐光化合物Aの励起三重項準位より低いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが重要である。

【0167】燐光化合物Bとしては、化合物Aとして前述したものと同様の化合物が挙げられる。これらの中から、化合物Aとのエネルギー準位の関係が上記要件を満たすような化合物を選択することが好ましい。

【0168】エネルギー移動の点からは、化合物AまたはBとしてイリジウムを含む錯体を少なくとも1種含有することが好ましい。中でも、化合物Aおよび化合物Bとしてイリジウム錯体を少なくとも各1種ずつ含有するか、化合物Aおよび化合物Bのうち一方としてイリジウム錯体を、他方として白金錯体を、各々少なくとも1種ずつ含有することが好ましい。

【0169】次に、化合物Bが蛍光化合物である場合について説明する。

【0170】上述のように、本発明の有機電界発光素子における発光層中で、化合物Aが増感剤の役割を果たすためには、蛍光化合物Bが、化合物Aの励起三重項準位より低いエネルギー状態の励起一重項準位を有すること

が重要である。

【0171】このように、化合物Aから化合物Bへのスムーズなエネルギー移動を実現するためには、化合物Bの最大発光波長が、化合物Aの最大発光波長より長波長であることが重要である。化合物Aの最大発光波長とは、化合物Aの燐光発光スペクトルにおける最大発光波長を意味する。化合物Bの最大発光波長とは、化合物Bが燐光化合物である場合は燐光発光スペクトルにおける最大発光波長、化合物Bが蛍光化合物である場合は蛍光発光スペクトルにおける最大発光波長を表わす。

【0172】化合物Bと化合物Aの最大発光波長の、測定条件に特に制限はなく、同じ条件で測定した値同士を較べれば良い。例えば化合物Aおよび化合物Bを、各々同じ溶媒に溶解した溶液、各々の化合物のみで形成した単層膜、または各々の化合物を発光層にドーブした以外は全く同じ構成の有機電界発光素子の発光スペクトル、などで比較する。

【0173】蛍光化合物Bとしては、たとえば青色発光を示すペリレン、ピレン、アントラセンおよびそれらの誘導体等、緑色発光を示すキナクリドン誘導体、クマリン誘導体等、黄色発光を示すルプレン、ペリミドン誘導体等、赤色発光を示すクマリン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、フェノキサゾン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0174】上記の蛍光化合物以外にも、ホスト材料、燐光化合物Aに応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年)；同9巻、85

頁(1981年)、に列挙されている蛍光化合物などは、蛍光化合物Bとして使用することができる。

【0175】これらの中でも、緑色発光、黄色発光または赤色発光を示す蛍光化合物が好ましい。

【0176】次に、本発明の有機電界発光素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機電界発光素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0177】図1～3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は陽極バッファ層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表わす。以下、図1に示す素子を中心に説明する。

【0178】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0179】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いる場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0180】また、陽極2は異なる材料からなる層を、積層して形成された積層構造であっても良い。

【0181】陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。不透明でよい場合は陽極

2の厚みは基板1と同程度でも良い。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0182】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層5からの発光を消光したり、発光層5との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求されるため、T<sub>g</sub>として75℃以上の値を有する材料が望ましく、特に85℃以上の値を有する材料が好ましい。

【0183】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻, 985頁, 1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁, 1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻, 209頁, 1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても良いし、必要に応じて、各々、混合して用いても良い。

【0184】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech., 7巻, 33頁, 1996年)等の高分子材料が挙げられる。

【0185】正孔輸送層4を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料の1種または2種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層4中の含有量で50重量%以下が好ましい。

【0186】正孔輸送層4を真空蒸着法で形成する場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに

入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$  Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極2が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。

【0187】正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。このように薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0188】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、少なくとも(1)電子伝送性および/または正孔伝送性を有するホスト材料、(2)室温で、燐光発光を示す化合物A、(3)室温で、燐光発光または蛍光発光を示す化合物B、を含有する。この発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極2から注入されて正孔輸送層4を移動する正孔と、陰極8から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。その発光スペクトルにおける最大発光波長は、上記化合物Bに由来するものである。

【0189】なお、発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で、上記(1)~(3)以外の成分を含有していても良い。

【0190】燐光発光を示す化合物Aの含有量は、発光層全体に対し0.1~30重量%の範囲が好ましい。化合物Aの含有量が0.1重量%未満では、素子の発光効率向上に十分に寄与することができない可能性があり、30重量%を超えると濃度消光が生じ、発光効率の低下が起こる恐れがある。

【0191】化合物Bとして燐光発光を示す化合物を使用する場合、その含有量も、発光層全体に対して0.1~30重量%程度が好ましいが、より好ましくは化合物Aと化合物Bの総量が、発光層全体の0.1~30重量%の範囲内の場合である。エネルギー移動の点からは、化合物Aと化合物Bとの割合は(化合物B)/(化合物A)=0.3~3(モル比)が好ましい。

【0192】化合物Bとして蛍光発光を示す化合物を使用する場合、その含有量は、発光層全体の0.05~10重量%が好ましく、0.05~2重量%がより好ましい。

【0193】化合物Aおよび化合物Bは、発光層内に均一に分布していても良く、膜厚方向に分布をもって、不均一に存在していても良い。

【0194】発光層5の膜厚は、通常10~200nm、好ましくは20~100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。

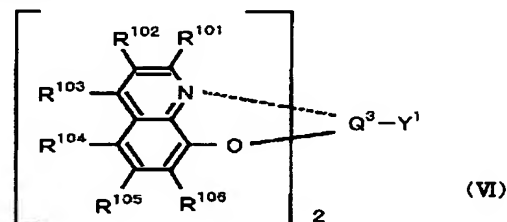
【0195】正孔阻止層6は発光層5の上に、発光層5の陰極側の界面に接するように積層され、正孔輸送層4から移動してくる正孔が陰極8に到達するのを阻止する役割と、陰極8から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。

正孔阻止層6を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層5内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0196】このような条件を満たす正孔阻止材料として、好ましくは、下記一般式(VI)で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。

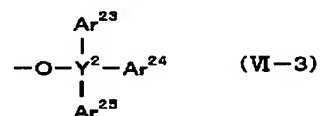
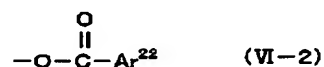
【0197】

【化65】



【0198】(VI)式中、 $R^{101} \sim R^{106}$ は、水素原子または任意の置換基を表わす。 $Q^3$ はアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表わす。 $Y^1$ は以下に示す一般式(VI-1)、(VI-2)、(VI-3)のいずれかで表わされる。

【化66】



(式中、 $Ar^{21} \sim Ar^{25}$ は、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基または置換基を有していても良い芳香族複素環基を表わし、 $Y^2$ はシリコンまたはゲルマニウムを表わす。)

【0199】前記一般式(VI)において、 $R^{101} \sim R^{106}$ は各々独立に水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2~6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2~6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリアルオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；水酸基；置換基を有していても良いフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換

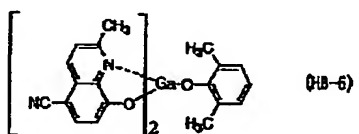
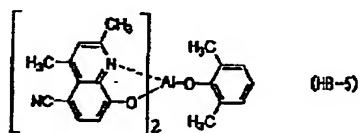
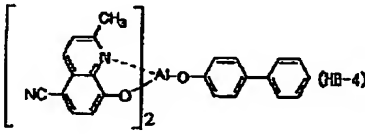
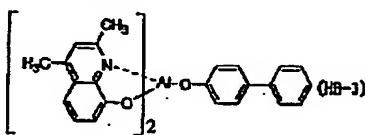
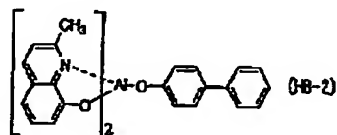
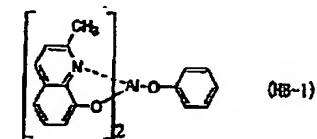


基を有していても良いチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0200】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有する置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0201】 $R^{101} \sim R^{106}$ としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基が挙げられる。また $R^{104}$ としては、シアノ基が特に好ましい。

【0202】上記一般式(VI)中、 $A^{r1} \sim A^{r5}$ とし \*



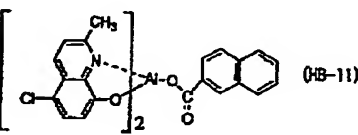
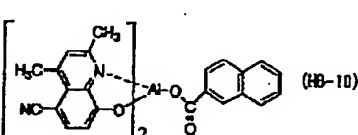
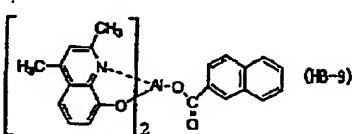
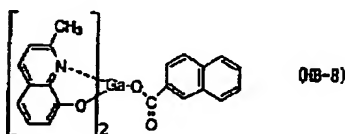
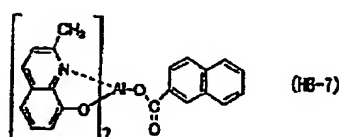
\*て、具体的には、置換基を有していても良いフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が挙げられる。中でも5員環、6員環、5員環および/または6員環が2個または3個縮合したもの、あるいはこれらが直接結合で2個または3個結合したものが好ましい。芳香族炭化水素環基と芳香族複素環基では、芳香族炭化水素環基が好ましい。

【0203】なお $A^{r1} \sim A^{r5}$ が有する置換基としては、例えば $R^{101} \sim R^{106}$ が芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基の場合に有する置換基として、前述したものと同様の基が挙げられる。

【0204】前記一般式(VI)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

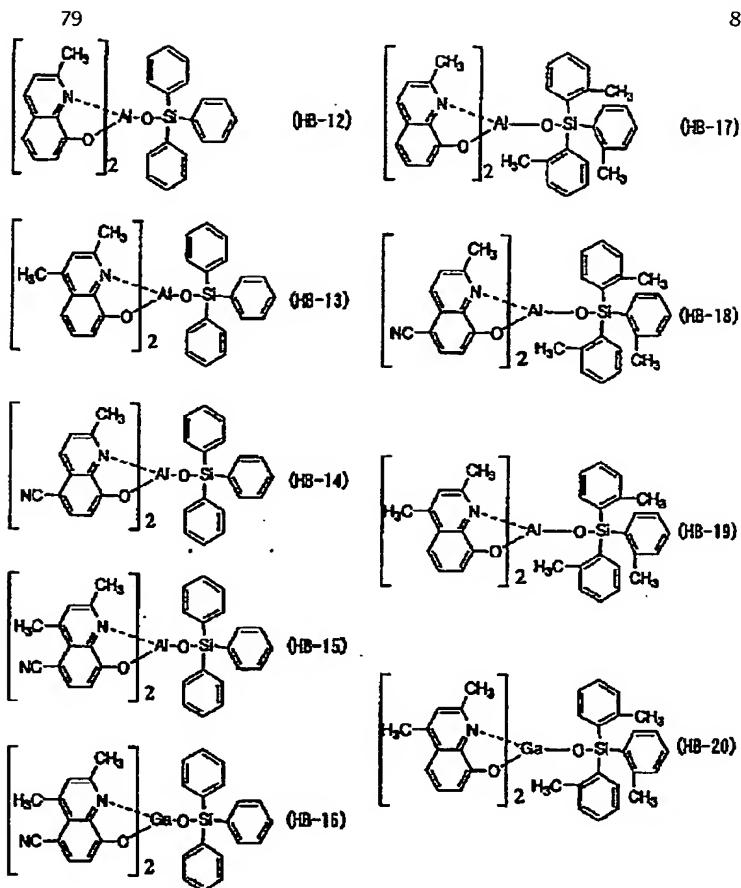
【0205】

【化67】



【0206】

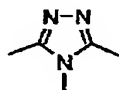
【化68】



【0207】正孔阻止材料としては、前記一般式 (VI) の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で示される1, 2, 4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物も用いることができる。

【0208】

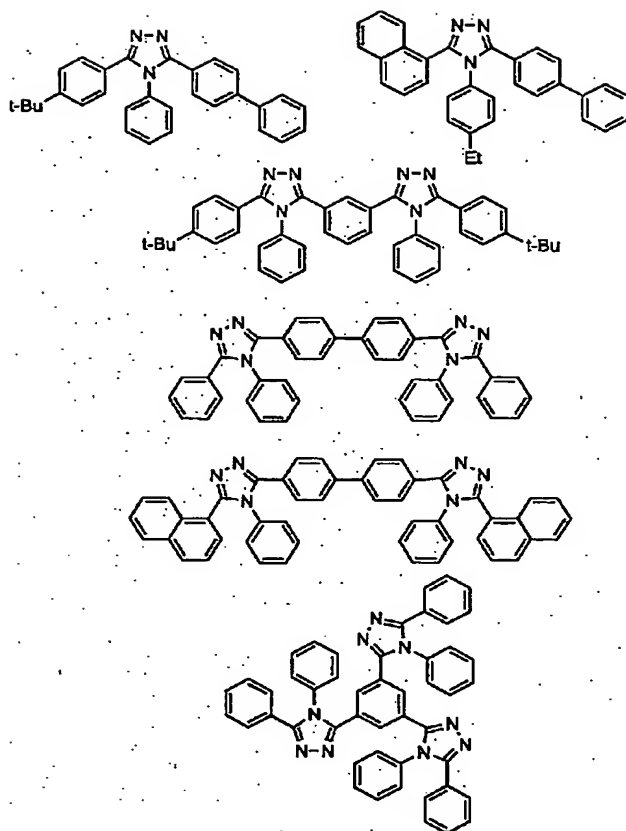
【化69】



【0209】上記構造式で表わされる1, 2, 4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0210】

【化70】

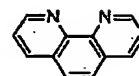


【0211】なお、上記構造式中には記載していないが、これらの化合物におけるベンゼン環およびナフタレン環は、更に置換基を有していても良い。該置換基としては、例えば $R^{101} \sim R^{106}$ が芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基である場合に有しうる置換基として、前述したものと同様の基が挙げられる。

【0212】正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物も用いることができる。

【0213】

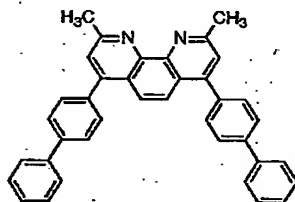
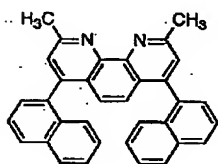
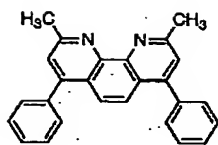
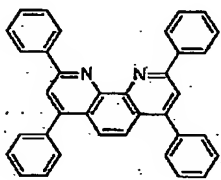
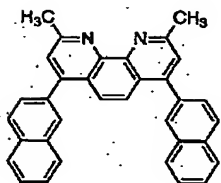
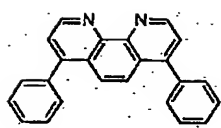
【化71】



【0214】上記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0215】

【化72】



【0216】これらの化合物についても、前記1, 2, 4-トリアゾール環残基を有する化合物の場合と同様、構造式中に明記したもの以外にも置換基を有していてもよく、この場合の置換基としては、例えば $R^{101} \sim R^{106}$ が芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基である場合に有しうる置換基として、前述したものと同様の基が挙げられる。

【0217】なお、上述した各々の正孔阻止材料の化合物は正孔阻止層6中に、単独で用いても良いし、必要に応じて、2種以上を混合して用いても良い。

【0218】正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100 nm、好ましくは0.5～50 nmである。正孔阻止層6も正孔輸送層4と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0219】陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0220】陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0221】低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す上で好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

20 【0222】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図2に示す如く、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極8から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0223】従って、電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0224】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-*tert*-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0225】電子輸送層6の膜厚は、通常、5～200 nm、好ましくは10～100 nmである。

【0226】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔輸送層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

50 【0227】また、正孔注入の効率をさらに向上させ、

かつ、有機層全体の陽極2への付着力を改善させる目的で、図3に示す如く、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下げると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果が得られる。陽極バッファ層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極2からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0228】この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9巻、125頁、1998年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年）が報告されている。

【0229】陽極バッファ層3も、正孔輸送層4と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

【0230】以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは5~50nmである。

【0231】さらに、陰極8と発光層5または電子輸送層7との界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜（膜厚0.1~5nm）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻、152頁、1997年；特開平10-74586号公報；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻、1245頁、1997年）。

【0232】なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。更に、図1、図2および図3に示した各層以外にも、陽極または陰極と発光層との間に任意の層を有していても良い。

【0233】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0234】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に

説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0235】実施例1

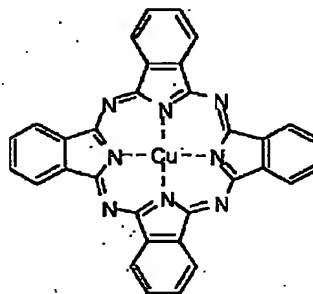
図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0236】ガラス基板1上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を150nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0237】次いで、上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン（結晶形はβ型）を加熱して、真空度 $1.4 \times 10^{-6}$  Torr（約 $1.9 \times 10^{-4}$  Pa）、蒸着速度0.1nm/秒で蒸着を行ない、膜厚10nmの陽極バッファ層3を形成した。

【0238】

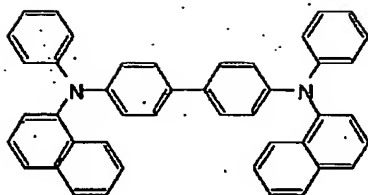
【化73】



【0239】次に、上記装置内に配置されたセラミックルツボに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルをルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のルツボの温度は、270~260°Cの範囲で制御した。蒸着時の真空度 $9.0 \times 10^{-7}$  Torr（約 $1.2 \times 10^{-4}$  Pa）、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を形成した。

【0240】

【化74】



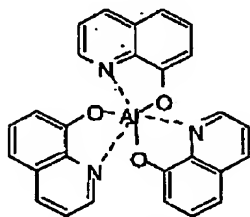
【0241】引続き、発光層5の主成分として例示化合物(H-1)を、副成分の燐光性有機金属錯体として、本文中に(T-2)で示したイリジウム錯体、(T-8)で示した白金錯体を別々のセラミックルツボに設置し、3元同時蒸着法により成膜を行った。化合物(H-1)のルツボ温度は250~260℃に、蒸着速度は0.1nm/秒に制御し、イリジウム錯体(T-2)は250~260℃、白金錯体(T-8)は260~275℃の温度範囲に制御し、膜厚30nmでイリジウム錯体(T-2)が5重量%、白金錯体(T-8)が5重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa)であった。

【0242】さらに、正孔阻止層6として例示化合物(HB-12)をルツボ温度を220℃として、蒸着速度0.1nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は $7.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $0.9 \times 10^{-4}$  Pa)であった。

【0243】次いで、正孔阻止層6の上に、電子輸送層7として以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_3$ を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のルツボ温度は300~310℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $6.0 \times 10^{-7}$  Torr (約 $0.8 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚は35nmとした。

【0244】

【化75】



【0245】上記の正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6及び電子輸送層7を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0246】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一旦前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層の形成時と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa)以下になるまで排気した。

【0247】その後、陰極8として、先ず、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、1.5nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.3nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40nmの銀層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0248】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表5に示す。表5において、発光効率は100cd/m<sup>2</sup>での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100cd/m<sup>2</sup>での値を各々示す。この素子の発光スペクトルの極大波長は584nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。

【0249】比較例1

発光層の副成分の一つであるイリジウム錯体(T-2)を除いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表5に示す。この素子の発光スペクトルの極大波長は実施例1と同様585nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。

【0250】実施例2

発光層の主成分として例示化合物(H-34)を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表5に示す。この素子の発光スペクトルの極大波長は実施例1と同様585nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。

【0251】比較例2

発光層の副成分の一つであるイリジウム錯体(T-2)を除いた他は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表5に示す。この素子の発光スペクトルの極大波長は実施例1と同様585nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。

【0252】実施例3

発光層の副成分の一つとして白金錯体(T-8)の代わりに(T-17)で示したイリジウム錯体を用いた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表5に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は618nmであり、イリジウム錯体(T-17)からのものと同定された。

【0253】比較例3

発光層の副成分の一つであるイリジウム錯体(T-2)を除いた他は実施例3と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表5に示す。この素子の発光スペクトルの極大波長は実施例3と同様618nmであり、イリジウム錯体(T-17)からのものと同定された。

【0254】

\* \* 【表5】

	最大発光輝度 [cd/m] @0.25A/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100cd/m <sup>2</sup>
実施例1	8830	6.5	10.5	5.1
比較例1	6500	2.1	4.7	7.0
実施例2	5870	3.4	6.6	6.2
比較例2	5150	1.7	3.4	6.2
実施例3	6180	2.5	5.7	7.1
比較例3	3530	1.7	3.7	7.0

【0255】表5より、実施例1～3、比較例1～3ともに燐光性有機金属錯体（T-8）、または（T-17）の発光が認められたが、ホスト材料である（H-1）または（H-34）に燐光性有機金属錯体（T-8）のみ、または（T-17）のみをドーブした比較例1～3の素子よりも、増感剤の役割を果たす有機金属錯体（T-2）を併用した場合の方が最大発光輝度や発光効率等が向上することが分かる。

【0256】参考例1～3

発光層5の主成分として例示化合物（H-1）を、副成分の燐光性有機金属錯体として（T-2）、（T-8）または（T-17）を各々単独で使用した他は実施例1と同様に、それぞれ有機電界発光素子を形成した。発光層中の（T-2）、（T-8）および（T-17）の含有量はいずれも5重量%であった。

【0257】これらの素子の発光スペクトルの極大波長を表6に示す。

【0258】

【表6】

	化合物	極大発光波長(nm)
参考例1	T-2	512
参考例2	T-8	585
参考例3	T-17	618

【0259】実施例4

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0260】ガラス基板1上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を150nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設

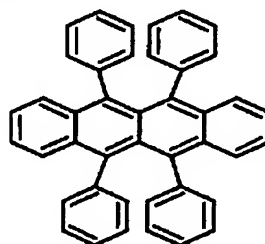
置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。

【0261】次いで、上記装置内に配置されたセラミックルツボに入れた、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルをルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のルツボの温度は、280～260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度 $1.3 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.7 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度は0.3nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

【0262】引続き、発光層5の主成分として例示化合物（H-1）を、副成分の燐光性有機金属錯体として、本文中に（T-2）で示したイリジウム錯体、および下記に示す蛍光化合物（Dye-1）を別々のセラミックルツボに設置し、3元同時蒸着法により成膜を行った。化合物（H-1）のルツボ温度は220℃に、蒸着速度は0.2nm/秒に制御し、イリジウム錯体（T-2）は290～300℃、蛍光化合物（Dye-1）は190～195℃の温度範囲に制御し、膜厚30nmでイリジウム錯体（T-2）が5重量%、蛍光化合物（Dye-1）が2重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.3 \times 10^{-4}$ Pa）であった。

【0263】

【化76】



(Dye-1)

【0264】さらに、正孔阻止層6として例示化合物（HB-12）をルツボ温度を220℃として、蒸着速度0.2nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.6 \times 10^{-4}$ Pa）であった。

【0265】正孔阻止層6の上に、電子輸送層7としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体Al(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub>を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のルツボ温度は290~300°Cの範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚は35nmとした。

【0266】上記の正孔輸送層、発光層、正孔阻止層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0267】ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。

【0268】その後、陰極8として、まず、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$  Pa)で、15nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40nmのアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.3nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$  Pa)で膜厚40nmの銀層を形成して陰極8を完成させた。以上の3層型陰\*

\* 極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0269】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表7に示す。表7において、発光効率は100cd/m<sup>2</sup>での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は100cd/m<sup>2</sup>での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は561nmであり、蛍光化合物(Dye-1)からのものと同定された。

【0270】この素子を封止した後、85°Cの環境で、500時間保存したところ、500時間保存後も非発光部は発光部全体の1%未満で実用に耐えるものであった。

【0271】比較例4

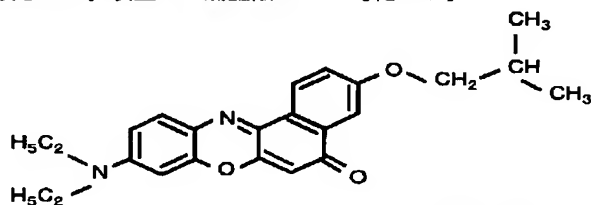
発光層の副成分の一つであるイリジウム錯体(T-2)を除いた他は実施例4と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は実施例4と同様560nmであり、蛍光化合物(Dye-1)からのものと同定された。

【0272】実施例5

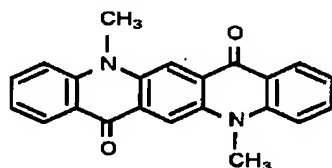
発光層の副成分の一つである蛍光化合物として下記に示す(Dye-2)を用いた(含有量:1重量%)他は実施例4と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は590nmであり、蛍光化合物(Dye-2)からのものと同定された。

【0273】

【化77】



(Dye-2)



(Dye-3)

【0274】実施例6

発光層の副成分の一つである蛍光化合物として下記に示す(Dye-3)を用いた(含有量:0.5重量%)他は実施例4と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表7に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は535nmであり、蛍光化合物(Dye-3)からのものと同定された。

【0275】

【化78】

【0276】

【表7】



	最大発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @0.25A/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100cd/m <sup>2</sup>
実施例4	14230	3.1	9.1	9.2
比較例4	7400	1.6	4.4	8.5
実施例5	10010	1.8	4.9	8.8
実施例6	30590	6.8	18.5	8.6

## 【0277】比較例5

発光層の副成分の一つである蛍光化合物(Dye-1)を除いた他は、実施例4と同様にして素子を作製した。

【0278】〔高輝度で発光させた場合の、発光効率低下の抑制効果の確認試験〕実施例4～6および比較例5で作製した素子について、輝度を向上させながら発光効率の変化を観察した。結果を図4～6に示す。図4～6における発光効率は、いずれも最大発光効率で規格化した値である。

【0279】実施例4～6のいずれの場合も、蛍光化合物を併用しない比較例5の素子より、高輝度での発光時の発光効率の低下が少なかった。

【0280】〔連続駆動時の、輝度低下の抑制効果の確認試験〕実施例4～6および比較例5で作製した素子について、電流密度 $J = 250 \text{ mA/cm}^2$ で駆動したときの、輝度の経時変化を観察した。結果を図7～9に示す。図7～9における輝度は、いずれも最大輝度(初期輝度)で規格化した値である。

【0281】実施例4～6のいずれの場合も、蛍光化合物を併用しない比較例5の素子より、輝度の低下が少なかった。

## 【0282】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発光素子によると、(a)単独では高効率で発光しない燐光発光化合物、または(b)様々な発光色を示すが、いずれも燐光発光化合物ほどの高い発光効率を示さない、蛍光発光化合物である化合物Bに対し、室温で燐光発光を示す化合物Aを併用することにより、化合物Bの発光が強められ、素子の発光効率が向上する。

【0283】その結果として、多様な発光色の素子を得ることができるため、有機電界発光素子を用いたマルチカラー表示やフルカラー表示のフラットパネル・ディスプレイを実現する上で、非常に有意義である。

【0284】特に、化合物Bが室温で蛍光発光を示す化合物である場合、輝度の劣化と発光効率低下の抑制効果

もあるため好ましい。燐光化合物Aと併用することにより、蛍光化合物B由来の発光色を示し、燐光発光に近い発光効率の有機電界発光素子を実現することが可能となると同時に、燐光発光素子において顕著な、輝度の経時劣化および高輝度での発光時の発光効率低下を抑制することができ、駆動安定性の高い素子を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示した模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示した模式的断面図である。

【図4】実施例4および比較例5にて得られた素子の、高輝度発光時の輝度変化を示した図である。

【図5】実施例5および比較例5にて得られた素子の、高輝度発光時の輝度変化を示した図である。

【図6】実施例6および比較例5にて得られた素子の、高輝度発光時の輝度変化を示した図である。

【図7】実施例4および比較例5にて得られた素子の、連続駆動時の輝度変化を示した図である。

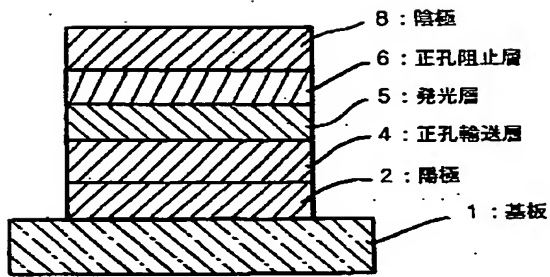
【図8】実施例5および比較例5にて得られた素子の、連続駆動時の輝度変化を示した図である。

【図9】実施例6および比較例5にて得られた素子の、連続駆動時の輝度変化を示した図である。

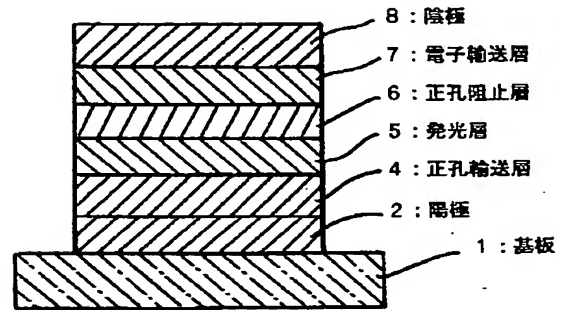
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

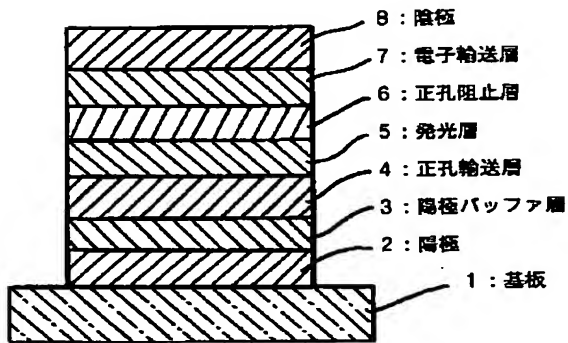
【図1】



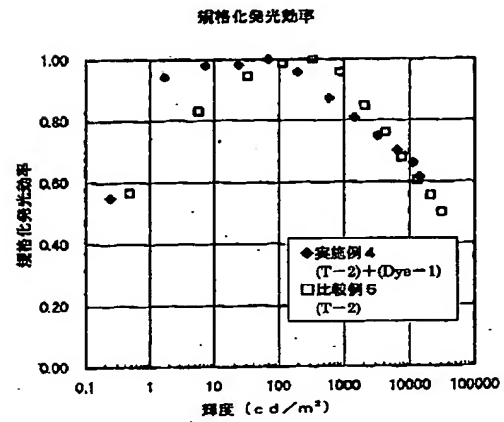
【図2】



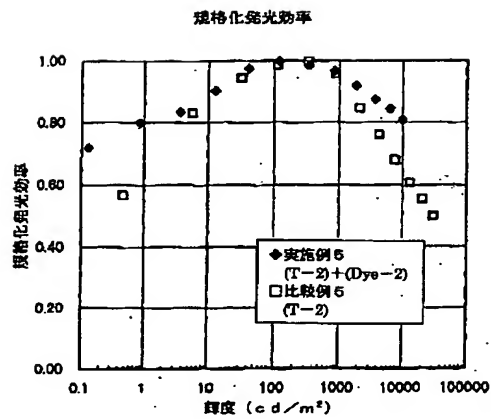
【図3】



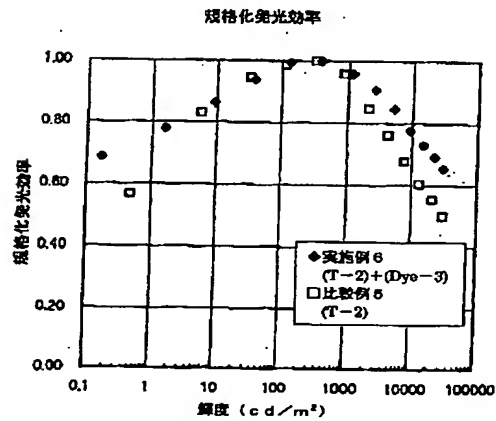
【図4】



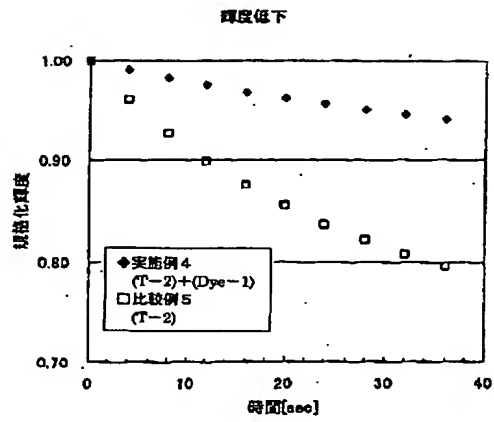
【図5】



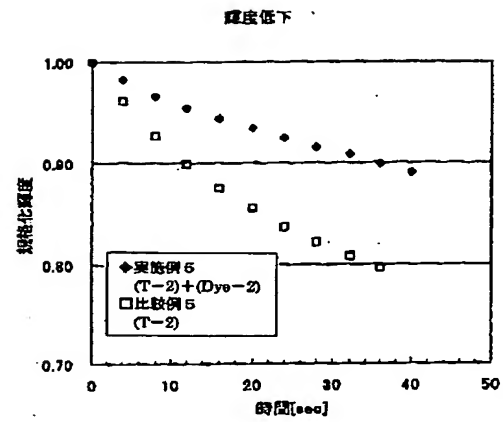
【図6】



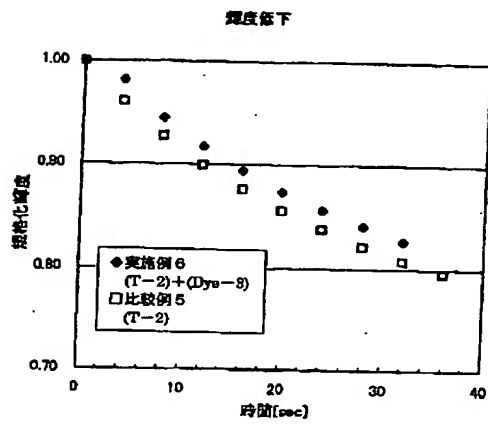
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 畚野 真代  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 BA06  
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00